

В.П. Толстой

Основы нанотехнологии Ионного Наслаивания



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. П. Толстой

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2020

УДК 54.057.

ББК 24.1

T52

Печатается по постановлению Учебно-методической комиссии образовательной программы магистратуры «Фундаментальные и прикладные аспекты наноматериалов и нанотехнологий» С.-Петербургского государственного университета от 27.11.2018, протокол № 1.

Толстой В. П.

T52 Основы нанотехнологии ионного наслаивания. – СПб.: 2020. – 142 стр.

ISBN 978-5-600-02586-8

В учебном пособии впервые излагаются основы химической сборки наноматериалов методом ионного наслаивания (ИН) как одного из современных методов, применяемых в нанотехнологии. В тексте последовательно рассматриваются суть метода ИН, краткая история его развития, закономерности адсорбции ионов неорганических соединений на границе раздела оксид (гидроксид) металла – водный раствор, алгоритм поиска оптимальных условий послойного синтеза с использованием программ расчета равновесий в растворах комплексных соединений, анализируются варианты морфологии синтезированных нанослоёв, излагаются принципы устройства основных типов лабораторных установок для синтеза и рассматриваются примеры синтеза нанослоёв широкого круга соединений. В заключение приводятся примеры применения метода ИН для решения практически важных задач создания активных элементов электрохимических и газовых сенсоров, коррозионно-стойких защитных покрытий на поверхности металлов и нано- и микрокапсул для адресной доставки лекарственных препаратов, а также текст методических указаний к лабораторной работе, посвященной синтезу методом ИН слоёв гидратированного оксида марганца (III, IV).

Учебное пособие предназначено для студентов и аспирантов вузов, специализирующихся в области химии твердого тела, неорганической химии и химии наноматериалов, а также специалистов, работающих в данных областях.



© Санкт-Петербургский государственный университет, 2020 г.

© Толстой В. П., 2020 г.

Издатель Толстой Валерий Павлович, 2020 г.

Идентификатор – 600, ISBN 978-5-600-02586-8

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	5
Глава 1. Закономерности синтеза неорганических соединений методом ИН. Принципы работы и устройство автоматизированных установок синтеза	8
1.1. Суть метода ИН и краткая история его развития . . .	8
1.2. Классификация методов послойной химической сборки наноразмерных материалов.	11
1.3. Основные условия синтеза слоёв методом ИН	15
1.4. Закономерности адсорбции ионов неорганических соединений на границе раздела оксид (гидроксид) металла–водный раствор, важные при определении оптимальных условий синтеза методом ИН	21
1.5. Алгоритм поиска оптимальных условий синтеза слоёв неорганических соединений методом ИН	28
1.6. Примеры конструкций автоматизированных установок синтеза слоёв методом ИН.	36
Список литературы к главе 1	52
Контрольные вопросы для самоподготовки	55
Глава 2. Основные типы химических реакций, протекающих на поверхности подложки при синтезе методом ИН и их примеры	56
2.1. Синтезы с участием растворов, содержащих ионы, которые взаимодействуют без изменения степени окисления.	56
2.1.1. Синтез халькогенидов переходных металлов . . .	57
2.1.2. Синтез гидратированных оксидов переходных металлов с использованием растворов, содержащих гидроксокомплексы металлов и анионы полиоксометаллатов (на примере $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).	64
2.1.3. Синтез гидроксофторидов переходных металлов с использованием растворов, содержащих фторидные комплексы (на примере $\text{Cu}_{0,8}\text{Hf}(\text{OH})_x\text{F}_{0,4}$)	68
2.1.4. Синтез полимеров с использованием растворов полиэлектролитов	70

2.2. Синтезы с участием растворов, содержащих ионы, которые при взаимодействии вступают в окислительно-восстановительные реакции.	73
2.2.1. Синтез с участием реакций окисления адсорбированных катионов (на примере $\text{CeO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	73
2.2.2. Синтез с участием реакций восстановления адсорбированных катионов (на примере Ag^0)	79
2.2.3. Синтез с участием реакций окисления и восстановления адсорбированных катионов (на примере $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	82
2.2.4. Синтез с участием окислительно-восстановительных реакций в слое адсорбированных катионов и анионов	85
2.3. Синтез с участием окислительно-восстановительных реакций между ионами, «сопряженных» с реакциями адсорбции	91
2.4. Синтез с использованием в качестве реагентов растворов солей металлов и газообразных веществ	95
2.5. Основные морфологические характеристики слоёв, синтезированных методом ИН	98
Список литературы к главе 2	105
Контрольные вопросы для самоподготовки	110
Глава 3. Примеры применения слоёв, синтезированных методом ИН для решения прикладных задач	111
3.1. Активные элементы электрохимических и газовых сенсоров.	112
3.2. Коррозионностойкие защитные покрытия на поверхности металлов	117
3.3. Нано- и микрокапсулы для адресной доставки лекарственных препаратов.	121
Заключение.	131
Список литературы к главе 3	133
Контрольные вопросы для самоподготовки	136
Методические указания к лабораторной работе «Освоение методики синтеза методом ИН слоёв $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и изучение влияния концентрации растворов реагентов на величину прироста толщины слоя за один цикл ИН».	137

Предисловие

Как известно, в настоящее время создание новых методологических подходов при синтезе наноразмерных неорганических, органических и гибридных неорганических и органических соединений на поверхности твердых тел представляет собой одну из актуальных задач препаративной химии. Повышенное внимание к этой теме связано прежде всего с тем, что данные соединения существенно изменяют ряд важнейших свойств поверхности твердых тел и поэтому находят широкое применение в составе электрохимических и оптических сенсоров, катализаторов, сорбентов, пигментов, мембран, фотохромных и защитных пассивирующих покрытий, изделий опто-, микро- и наноэлектроники и т.д. Среди возможных методов синтеза таких слоёв особое место занимают методы, основанные на использовании при синтезе растворов реагентов. Именно в растворах достигаются условия так называемой «мягкой химии» и существует возможность выполнить синтез фактически при комнатной температуре. Вследствие этого в значительной степени упрощается аппаратура и сам технологический процесс синтеза, расширяется круг синтезируемых объектов и подложек для синтеза, появляется возможность получать новые ряды мультислоёв, т.е. слоёв, состоящих из отдельных слоёв различного состава и т.д. Актуальность работ в области синтеза наноматериалов в условиях «мягкой химии» становится также понятной, если учесть известные эффекты разрушения «сложноорганизованных» соединений, например биологических объектов, при их нагревании даже на несколько десятков градусов.

Следует отметить, что в препаративной неорганической химии большинство химических реакций проводят в растворах реагентов, в частности, комплексные соединения металлов синтезируют в растворах и затем выделяют из них, например, путем выпаривания, кристаллизации или экстракции. Растворы реагентов применяют и при получении тонких слоёв неорганических веществ, например, методами химической металлизации, щелочного оксидирования, хроматирования, фосфатирования и т.д., которые в настоящее время находят применение, в частности, при металлизации пластмасс или для защиты поверхности металлических изделий. Основной особенностью синтеза таких слоёв является использование реагентов в так называемом «смесевом» режиме, когда конечный продукт образуется из смеси реагентов при смещении равновесия в растворе в сторону об-

разования наиболее труднорастворимого вещества. Однако при таком подходе к синтезу при его многих несомненных преимуществах не удастся решить важную проблему прецизионного контроля толщины синтезируемых слоёв.

В то же время, в течение последних примерно 30 лет при синтезе наноматериалов в рамках концепции так называемой послойной химической сборки (ПХС) сформировался новый подход, основанный на получении наноразмерных объектов с использованием последовательных и многократных реакций адсорбции реагентов, которые при взаимодействии на поверхности дают слой нового соединения.

В предлагаемом учебном пособии впервые последовательно рассматривается классификация методов ПХС наноматериалов и выделяется среди них метод ИН, рассматриваются его суть и краткая история развития и затем излагаются основные закономерности адсорбции ионов неорганических соединений на границе раздела оксид (гидроксид) металла – водный раствор, алгоритм поиска оптимальных условий синтеза нанослоёв с использованием программ расчета равновесий в растворах комплексных соединений, анализируются варианты морфологии нанослоёв, приводятся конструкции основных типов лабораторных автоматизированных установок для синтеза, а также рассматриваются примеры синтеза слоёв широкого круга соединений, включая халькогениды и гидратированные оксиды переходных металлов, полимеры и гибридные органические и неорганические соединения.

Изложенный экспериментальный материал систематизирован с учетом основных типов химических реакций, протекающих при синтезе, и фактически разделен на три группы, в одну из которых включены примеры синтезов соединений, которые образуются на поверхности в результате взаимодействия адсорбированных катионов и анионов без изменения степени их окисления и во вторую – с участием окислительно-восстановительных реакций. Третья группа реакций представлена так называемыми «сопряженными» реакциями, при проведении которых наряду с окислительно-восстановительными взаимодействиями между отдельными ионами происходит также и адсорбция других катионов или анионов. В заключении приводятся примеры применения метода ИН для решения практически важных задач создания новых активных элементов электрохимических и газовых сенсоров, коррозионностойких покрытий на поверхности металлов и нано- и микрокапсул для адресной доставки лекарственных препаратов, а также

текст методических указаний к лабораторной работе, посвященной синтезу методом ИН слоёв гидратированного оксида марганца (III, IV).

Основу учебного пособия составляет экспериментальный материал, полученный в лаборатории автора на кафедре химии твердого тела Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Подводя один из итогов проделанной работы, считаю своим долгом обратиться к светлой памяти о чл. – корр. РАН, профессоре В. Б. Алесковском, под впечатлением от лекций которого сформировалась данная тематика, являющаяся по сути одним из продолжений его работ. Хочу также выразить свою признательность почетному профессору СПбГУ И. В. Мурину за постоянный интерес к данной тематике и коллегам и соавторам профессорам Г. С. Коротченкову, С. С. Ермакову, А. С. Беренблюму, В. А. Скрышевскому, А. Реллеру, Д. Барбье и И. Шванку, которые поддерживали данное направление на различных этапах его развития, а также сотрудникам, аспирантам, стажерам и студентам кафедры химии твердого тела Института химии СПбГУ Л. Б. Гулиной, Е. В. Толстобров, И. В. Чернышёвой, Б. С. Жучкову, Л. И. Кукло, А. А. Морозовой, Л. П. Богдановой, М. В. Каневой, А. А. Лобинскому, А. Эрлиху, Б. Алтангэрэл, Н. Синдзе и другим за большой вклад в экспериментальную часть работы. Развитие данной тематики было бы невозможно без ее поддержки грантами РФФИ, РНФ, СПбГУ, программы Университеты России, INTAS, CRDF, DFG, Haldor Topsøe A/G и др.

Автор

Глава 1

Закономерности синтеза неорганических соединений методом ИН. Принципы работы и устройство автоматизированных установок синтеза

1.1. Суть метода ИН и краткая история его развития

Метод ИН является одним из методов послойной химической сборки наноматериалов и основан на использовании при синтезе последовательных и многократных реакций адсорбции из растворов электролитов катионов и анионов, которые на поверхности подложки при взаимодействии образуют слой труднорастворимого соединения.

Его применение в лабораторной практике насчитывает сравнительно недолгую историю и начинается с середины 80-х годов прошлого века. Ранее с использованием растворов новые материалы получали, как правило, в так называемом смесевом режиме, когда исходные реагенты, из которых хотели синтезировать нужное вещество, смешивали между собой. Одним из примеров таких процессов является получение гидроксидов металлов при добавлении в растворы их солей раствора щелочи. А реакции адсорбции применяли, в основном, для разделения веществ, очистки газов и жидкостей, введения в состав конечных продуктов допантов и т.д.

Однако часть применяемых при синтезе методом ИН методических приемов, таких как цикличность обработки реагентами, удаление их избытка и продуктов реакций после каждой реакции адсорбции и др. использовали в практике лабораторий и ранее. Например, в методе Ленгмюра-Блоджет нерастворимое поверхностно-активное вещество на первом этапе наносили на поверхность воды и выбирали условия, при которых оно располагалось в виде ориентированного по отношению к границе раздела монослоя. Затем через эту границу перемещали подложку, причем количество таких слоёв на подложке задавали числом ее отмеченных перемещений через данную границу раздела. Подчеркивая важность работ в этой области, уместно будет отметить, что И. Ленгмюр в 1932 году был удостоен Нобелевской премии по химии за «открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».

Важный вклад с развитие методов химической сборки сделал также Р. Меррифилд, лауреат Нобелевской премии 1984 года, который в 1963 году предложил выполнять матричный синтез пептидов с использованием растворов аминокислот, закрепив первую из них на матрице-подложке и обрабатывая ее затем по специальной программе реагентами.

Другие основополагающие результаты были получены начиная с середины 60-х годов прошлого века в серии работ, выполненных В. Б. Алесковским и С. И. Кольцовым с сотрудниками, которые основали так называемый метод молекулярного наслаивания (МН), дающий возможность синтезировать на поверхности широкого круга подложек нанослои, в основном, неорганических соединений с использованием необратимых и последовательных реакций адсорбции газообразных реагентов, как правило, хлоридов ряда металлов и паров воды [1–3]. Этот метод открыл возможность синтеза нанослоев с прецизионно заданной толщиной на поверхности изделий сложной формы и сравнительно большой удельной поверхности. Однако, многочисленные экспериментальные работы на эту тему показали и ряд ограничений по кругу наносимых объектов, связанных, в частности, с относительно невысокой летучестью большинства неорганических реагентов, используемых при синтезе. Это обусловило интерес к использованию при таком синтезе паров металлоорганических соединений, ряд из которых имеют заметное давление паров при сравнительно более низких температурах.

В последнее время все большее внимание уделяется синтезу нанослоев с использованием в качестве реагентов истинных и коллоидных растворов, компоненты которых взаимодействуют на поверхности с образованием труднорастворимых соединений. Считается, что послойный синтез с использованием коллоидных растворов впервые провели в 1965 и в 1966 годах соответственно Д. Киркланд [4] и Р. Айлер [5]. Синтезы с участием катионов и анионов из растворов, т.е. именно методом ИН, были независимо описаны на примере слоев ZnS и CdS в патенте Я. Николау [6] и слоев MnO_2 в авторском свидетельстве В. П. Толстого с соавторами [7], выполненных в середине 80-х годов. Ими были впервые найдены условия проведения последовательных и многократных реакций, при которых на поверхности подложки на каждой стадии синтеза происходит последовательная адсорбция анионов и катионов, взаимодействующих с образованием слоя труднорастворимого соединения. Данный метод синтеза по аналогии

с развитым ранее научной школой В. Б. Алесковского приоритетным методом молекулярного наслаивания (МН) получил в русскоязычной литературе название метода ионного наслаивания (ИН). Первый обзор на эту тему был опубликован в 1993 году в журнале Успехи химии [8].

На начальном этапе развития данной тематики на результаты синтеза слоёв методом ИН не обратили должного внимания, и связано это было, по-видимому, с тем, что для получения на поверхности подложки слоя с толщиной, например, 100 нм необходимо выполнить множество различных обработок подложки реагентами и такие обработки проводили, как правило, в «ручном» режиме. В настоящее время их выполняют специальные роботы-манипуляторы, управляемые микропроцессорами. В какой-то мере автоматизацию процесса такой многостадийной обработки можно сравнить с автоматизацией операций при стирке тканей в стиральной машине. Как правило, обычно не задумываются о многостадийности такого процесса, когда включают стиральную машину на 1–2 часа. За это время загрязненная ткань многократно по специальной программе обрабатывается раствором стирального порошка и проточной водой, и в результате после завершения процесса стирки мы достигаем ее очистки. При синтезе по методике ИН экспериментатор составляет в зависимости от задачи программу синтеза, далее в автоматизированной установке в соответствии с этой программой происходит обработка подложки растворами реагентов и промывными жидкостями и затем на выходе через несколько часов также получается готовый продукт.

Актуальность работ в области синтеза наноматериалов методом ИН с участием растворов реагентов становится понятной, если учесть многообразие соединений в растворах и то, что такие синтезы удается провести в условиях так называемой «мягкой химии» фактически при комнатной температуре. Последнее обстоятельство дает возможность синтезировать множество «сложноорганизованных» соединений, которые разрушаются при нагреве. К числу таких соединений можно отнести широкий круг оксигидроксидов, пероксидов, гидроксидов металлов, органических соединений, гибридных неорганических и органических и др.

Обсуждая исторические аспекты развития метода ИН, нельзя не отметить большой вклад в развитие синтетических приемов при получении методом ИН слоёв полимеров и гибридных органических и неорганических соединений работ Г. Дичера и Дж. Хонга [9], которые в начале 90-х годов прошлого века предложили при синтезе в каче-

стве реагентов использовать растворы полиэлектролитов – высокомолекулярных соединений, имеющих в своем составе ионогенные и гидрофильные химические группы, несущие заряд. Использование данных реагентов существенно расширило круг синтезируемых объектов и открыло возможность практического применения таких слоев, например, в области биомедицины. Не случайно, что в большинстве многочисленных публикаций, посвященных синтезу наноматериалов методом ИН, в качестве реагентов используются именно растворы полиэлектролитов.

1.2. Классификация методов послойной химической сборки наноразмерных материалов

При синтезе наноматериалов с использованием методов ПХС выполняют последовательные и многократные реакции адсорбции реагентов на поверхности и по завершении каждой из них операции по удалению с поверхности их избытка и продуктов взаимодействия. Именно совокупность таких последовательных операций при синтезе позволяет задавать состав получаемых слоёв и сравнительно прецизионно контролировать их толщину, выбирая число циклов обработки реагентами.

По нашему мнению [10], многообразные методические подходы, которые применяются при ПХС могут быть разделены на отдельные группы в соответствии с природой исходных веществ, используемых при синтезе. Например, логично выделить 3 основные группы, в первую из которых включить методики с использованием реагентов, представленных растворами электролитов, во вторую – коллоидными растворами и в третью – реагентами в молекулярном виде (рис. 1.1). Соответственно, метод синтеза, при котором в качестве реагентов используются только молекулы, может быть определен как молекулярное наслаивание (МН), ионы – ионное наслаивание (ИН), а коллоидные частицы – коллоидное наслаивание (КН). В тоже время, если при ПХС в качестве реагентов используют растворы электролитов и молекулы в газовой или жидкой фазах, то такой метод логично охарактеризовать как ионно-молекулярное наслаивание (ИМН), если молекулы и коллоидные растворы – молекулярно-коллоидное наслаивание (МКН), а если растворы электролитов и коллоидные растворы – ионно-коллоидное наслаивание (ИКН).

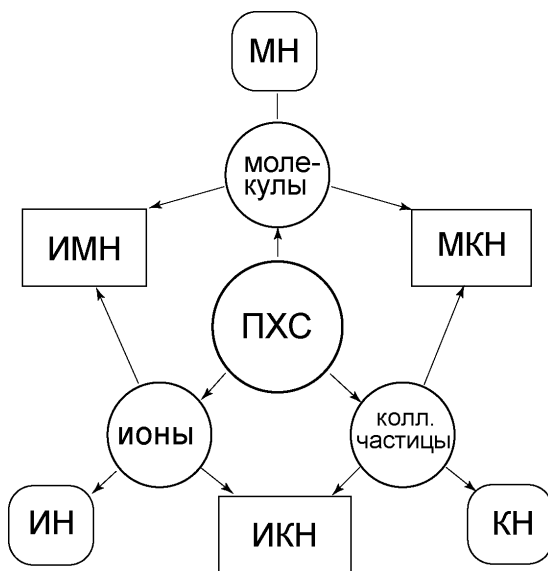


Рис. 1.1. Классификация методов ПХС. МН—молекулярное на-
слаивание, ИН—ионное на-
слаивание, КН—коллоидное на-
слаивание, ИМН—ионно-молекулярное на-
слаивание, МКН- молеку-
лярно-коллоидное на-
слаивание, ИКН—ионно-коллоидное на-
слаивание.

Вместе с тем, нельзя не отметить, что существует и более упро-
щенная классификация, в которой выделяют, например, только метод
МН, а остальные характеризуют как методы «полиионной сборки» [11].
С другой стороны, существует и ошибочная точка зрения, что метод
ИН является составной частью метода МН, поскольку при синтезе
используют как операции раздельной обработки подложки реагента-
ми, так и удаления их избытка. Между тем, в последней монографии
В. Б. Алесковского [12], изданной в 1998 году, однозначно утверждается,
что это два различных метода препаративной химии твердого тела.

Необходимость предлагаемого разделения методов ПХС свя-
зана с тем, что при синтезе каждым из них следует учитывать свои
характерные закономерности протекания химических реакций на по-
верхности подложки. Как правило, все такие реакции проводят в слое
химически или физически адсорбированных реагентов. Но при МН
используются, в основном, реакции поликонденсации между молеку-
лами, при ИН—реакции образования на поверхности внутри- и внеш-

несферных комплексов, при КН—реакции адагуляции, а при ИМН, МКН и ИКН—соответствующие комбинации этих реакций. И при обосновании оптимальных условий проведения таких реакций, безусловно, необходимо учитывать их особенности. Существенным моментом при такой классификации является также и более систематизированное изложение отмеченных проблем синтеза, важное для целей учебного процесса.

В англоязычной литературе метод МН определяют как Atomic Layer Epitaxy (ALE) [13] или по другой более современной терминологии, Atomic Layer Deposition (ALD) [14]. При этом следует только учитывать, что в большинстве работ, которые используют такую терминологию, проводят не реакции МН, а выполняют синтез слоёв в условиях CVD (Chemical Vapour Deposition), но при этом подают 2 реагента в реактор не в смеси, а импульсно и поочередно. Что касается метода ИН, то его в англоязычной литературе называют как Successive Ionic Layer Deposition (SILD) [15] или Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) [16], а также Layer-by-Layer (LbL) synthesis [17]. Причем последним термином, в основном, характеризуют послойный синтез с участием растворов полиэлектролитов, но ряд авторов называет так и синтезы с участием коллоидных растворов. В этом отношении следует отметить, что термин LbL по определению является более общим и, в принципе, может быть синонимом термину ПХС в русском языке.

Как показывает предварительный анализ научной литературы с использованием одной из наиболее представительных международных баз данных, термины LbL и ALD используются в настоящее время в наибольшем числе научных статей, а именно, каждый год, соответственно, примерно в 900 и 1500 статьях, а SILD и SILAR суммарно примерно в 250 научных статьях.

С учетом приведенной классификации можно заметить, что она позволяет по-новому оценить возможный круг синтезируемых объектов и выделить и обратить внимание на новые недостаточно востребованные в настоящее время методики их синтеза, такие как ИМН и МКН.

В свою очередь, многочисленные реакции ИН могут быть разделены на различные подгруппы в соответствии с основными типами реакций катионов и анионов в растворах. Прежде всего, отметим, что среди возможных основную группу составляют реакции, которые про-

текают на поверхности при взаимодействии адсорбированных катионов и анионов без изменения степени их окисления. Если в результате такой реакции образуется труднорастворимое соединение, то на поверхности возникает его нанослой. К числу таких реакций относится, например, реакция взаимодействия адсорбированных аква-комплексов Cd^{2+} с анионами HS^- . В результате такого взаимодействия молекулы воды «выдавливаются» из координационной сферы катионов кадмия и возникает сравнительно прочная химическая связь Cd-S . После высушивания с поверхности удаляются молекулы воды и, несмотря на то, что синтез проходит в водном растворе, образуется слой безводного CdS .

Наряду с реакциями, протекающими без изменения степени окисления взаимодействующих ионов, можно также выделить реакции ИН, в которых наблюдаются окислительно-восстановительные процессы и среди них несколько групп, в частности, реакции, в которых адсорбированный катион окисляется ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$), адсорбированный катион восстанавливается ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$), адсорбированный анион восстанавливается ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) и т.д. При этом, участвующие в реакции и находящиеся в растворе молекулы или ионы окислителя и восстановителя не входят в состав образующегося слоя. Другую группу составляют окислительно-восстановительные реакции, в результате которых окислитель или восстановитель из раствора или продукты их химических превращений включается в состав слоя и на поверхности образуется многокомпонентный нанослой ($\text{Sn}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{Sn}_x\text{MoO}_y$).

Многочисленную группу составляют также своеобразные «сопряженные» реакции ИН, при проведении которых на поверхности происходит окислительно-восстановительная реакция одного из отмеченного типов и реакция адсорбции других катионов или анионов с образованием труднорастворимого соединения, например, при обработке адсорбированного слоя Ce^{3+} раствором, содержащим H_2O_2 и OH^- , протекают реакции $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ и адсорбции H_2O_2 и OH^- с образованием нанослоя $\text{Ce}(\text{OH})_{4-x}(\text{OOH})_x$.

Далее материал изложен в соответствии с этой классификацией. Так, в п. 2.1 рассмотрены синтезы с участием растворов, содержащих катионы и анионы, которые при взаимодействии на поверхности подложки не изменяют степени окисления, п. 2.2 – растворов, содержащих катионы и анионы, которые при взаимодействии вступают в окислительно-восстановительные реакции, п. 2.3 – с участием «сопряженных» реакций, включающих стадии окисления или восстановления

ионов и стадии адсорбции. В п. 2.4 рассмотрен послойный синтез с использованием в качестве реагентов растворов солей металлов и газообразных веществ, в п. 2.5.— основные морфологические характеристики слоёв, синтезированных методом ИН, а в пп. 3.1–3.3— примеры применения слоёв, синтезированных методом ИН, для решения прикладных задач.

1.3. Основные условия синтеза слоёв методом ИН

Ряд условий синтеза слоёв методом ИН с использованием растворов реагентов может быть сформулирован с учетом условий синтеза слоёв методом МН с участием реагентов в газовой фазе, которые были изложены ранее, например, в работе [18].

К таким условиям относят следующие:

- наличие на поверхности подложки активных центров, которые могут вступать в необратимые реакции с низкомолекулярными реагентами с образованием химических связей и адсорбированного слоя этих реагентов, толщина которого ограничена эффектом «самонасыщения» ,
- наличие на поверхности полученного адсорбированного слоя новых активных центров, которые также могут вступать в реакции с низкомолекулярными реагентами на следующем цикле обработки,
- проведение после каждой стадии адсорбции операций по удалению избытка реагентов и продуктов их реакций с подложкой.

Очевидно, что если при синтезе методом МН слоёв, например оксидов, вместо газообразных веществ использовать легкогидролизующиеся реагенты в безводных органических растворителях, в результате взаимодействия которых с подложкой будет наблюдаться образование сравнительно прочных химических связей, то отмеченные граничные условия могут быть реализованы и в случае использования при синтезе реагентов в жидкой фазе. Образование данных химических связей необходимо, в частности, для того, чтобы наносимый на подложку слой был прочно с ней связан и не удалялся после промывки подложки с синтезированным слоем в растворителе.

В тоже время, открытым остается вопрос, могут ли быть данные граничные условия при послойном синтезе использованы при синтезе слоёв соединений, атомы которых связаны между собой и с подлож-

кой, например, ионными связями или, другими словами, можно ли найти условия ИН. Для таких соединений важным является, в первую очередь, вопрос о возможности достижения эффекта самонасыщения в процессе адсорбции реагентов—ионов на поверхности подложки и устойчивости такого слоя в процессе операции удаления избытка реагентов промывкой растворителем.

Между тем, в коллоидной химии довольно хорошо изученными являются химические реакции, которые протекают на границах раздела твердое тело-раствор электролита и, в частности, реакции, описываемые известным правилом Фаянса—Панета—Пескова (ФПП). Напомним, что в соответствии с правилом ФПП при помещении твердого тела в раствор солей на его поверхности преимущественно адсорбируются те ионы этих солей, которые могут достраивать кристаллическую решетку твердого тела, являются изоморфными ионам этой решетки и при этом образуют с ними труднорастворимое соединение. Очевидно, что подобные ионы при определенных условиях, например оптимальных концентрации соли и значении pH ее раствора, могут образовывать на поверхности слой с толщиной близкой к монослойной.

Формирование таких слоёв происходит и в результате адсорбции некоторых ионов на поверхности подложек с образованием слоя Штерна (рис. 1.8). При этом толщина этого слоя, начиная с некоторого времени обработки реагентом и значения его концентрации, также фактически не будет изменяться, поскольку в процессе синтеза наступает эффект насыщения за счет образования на поверхности этого слоя заряда, одинакового по знаку заряду самих ионов в растворе и возникновения эффекта «отталкивания» последних от границы раздела раствор-подложка.

Однако в случае синтеза методом ИН образование такого «монослоя» не является гарантией успешного многостадийного синтеза слоёв заданного состава. Дело в том, что на стадиях удаления избытков реагентов промывкой растворителем часть соединений, которые возникают в адсорбированном слое, разрушаются, так как они связаны с подложкой связями, менее прочными, чем ковалентные. И основной задачей, которая стоит перед экспериментаторами при выборе условий ИН, является задача определения условий, при которых, с одной стороны, наблюдается образование в растворах на поверхности подложки адсорбционных слоёв с эффектом «самонасыщения», а, с другой -при которых они не разрушаются в процессе удаления избытка реагентов промывкой растворителем.

Другим важным эффектом, который следует учитывать при вы-

боре условий синтеза методом ИН некоторых соединений, является эффект растворения синтезируемого труднорастворимого соединения в избытке раствора одного из реагентов в результате, например, реакции комплексообразования. Более подробно такие реакции рассмотрены в п. 2.4.

Наиболее наглядно многообразие условий послойного синтеза методом ИН и очередность обработки подложки реагентами можно показать на примере рис. 1.2–1.4. На этих рисунках схематично показана последовательность обработок подложки растворами реагентов, и для каждой из таких обработок указаны условия, которые влияют на значения толщин синтезируемых слоев.

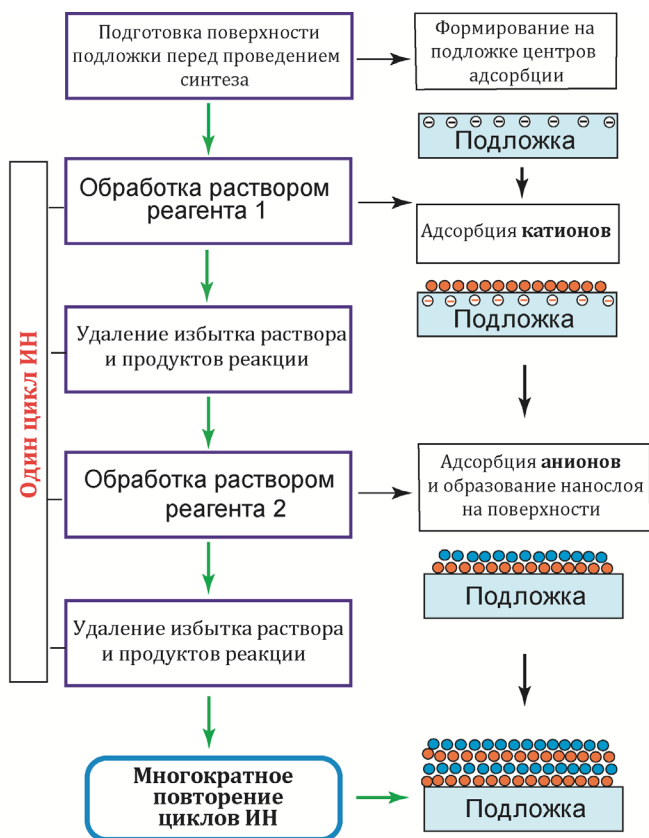


Рис. 1.2. Блок-схема последовательности обработок подложки реагентами и промывными жидкостями в процессе синтеза методом ИН.

Например, при обработке подложки в каждом из растворов реагентов следует выбрать растворитель, концентрацию реагента, его состав, фоновый электролит, значение pH раствора, его температуру и время обработки.

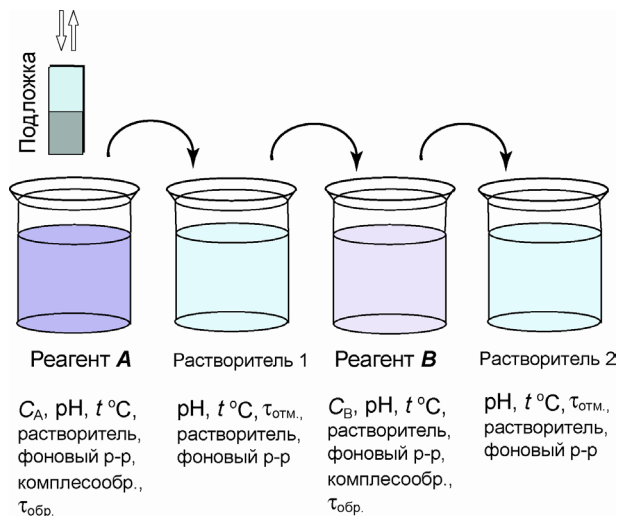


Рис. 1.3. Изображение последовательности операций при синтезе нанослоёв методом ИН с использованием методики погружения подложки в растворы реагентов и промывные жидкости.

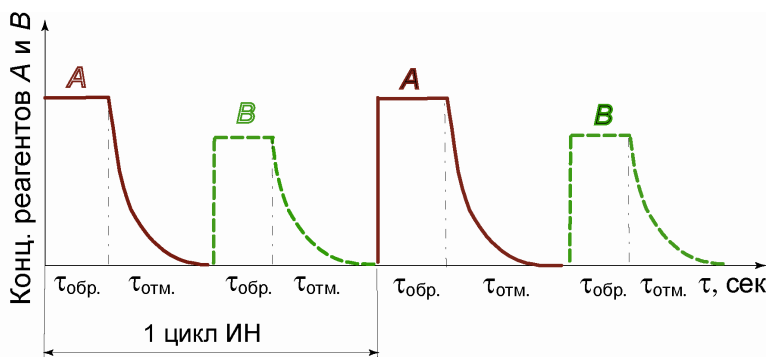


Рис. 1.4. Последовательность изменения концентрации реагентов А и В на поверхности подложки в процессе синтеза методом ИН. $t_{обр.}$ – время обработки реагентом А или В, $t_{отм.}$ – время удаления избытка реагентов А или В и продуктов реакции промывкой растворителем.

Поскольку такие условия необходимо выбирать для каждого из реагентов и часть из них для промывных жидкостей, то задача выбора условий ИН значительно усложняется. Тем более, что перед синтезом необходимо найти также условия специальной обработки поверхности подложки, которые бы обеспечили адсорбцию на ней одного из реагентов и образование первого слоя.

Другими словами, рост слоя на поверхности подложки в процессе синтеза методом ИН будет наблюдаться, если при её обработке в растворе первого реагента на ней будет происходить адсорбция одного из ионов, образующих структуру растущего слоя, и данный адсорбированный слой будет устойчив при промывке подложки от избытка этого реагента растворителем. Затем на стадии обработки в растворе второго реагента должна происходить адсорбция противоиона и образовавшийся адсорбированный слой также должен быть устойчив при промывке от избытка второго реагента. Причем в результате этих реакций на поверхности должен образоваться слой, имеющий новые центры для адсорбции первого реагента на поверхности при втором и последующих циклах ИН.

Таким образом, основными задачами при синтезе методом ИН слоёв каждого из составов являются поиск среди реагентов и возможных условий синтеза таких, которые удовлетворяют этим граничным условиям. Очевидно, что среди возможных реагентов, которые при взаимодействии в водном растворе дают осадок, всем условиям будет соответствовать только часть, поскольку при синтезе методом ИН на каждой стадии обработки в растворе реагента подложка с адсорбированным слоем попадает в его избыток и это может приводить к тому, что для части возможных соединений образовавшийся превичный слой будет растворяться, например, за счет комплексообразования.

Как показывает опыт, при определении круга возможных реагентов наиболее простым тестом, дающим возможность предсказать формирование на поверхности в процессе синтеза методом ИН слоя является, по нашему мнению, тест на образование осадка труднорастворимого вещества при смешивании используемых при синтезе растворов реагентов и его нерастворимость в избытке каждого из этих растворов. Последовательность действий при проведении такого теста показана на рис. 1.5.

Согласно этому тесту, на первом этапе готовят примерно по 10 мл 0,01 М растворов реагентов А и В и затем по 1–2 мл этих растворов заливают в пробирки. Далее смешивают растворы из этих пробирок в одной и в течение нескольких минут наблюдают эффект образо-

вания в ней осадка. Если осадок образуется, то его перемешивают и суспензию разливают в 2 пробирки, к каждой из которых приливают избыток растворов А и В из исходных химических стаканов. Тест считается успешно пройденным, если осадки оказались нерастворимыми в избытках каждого из растворов.

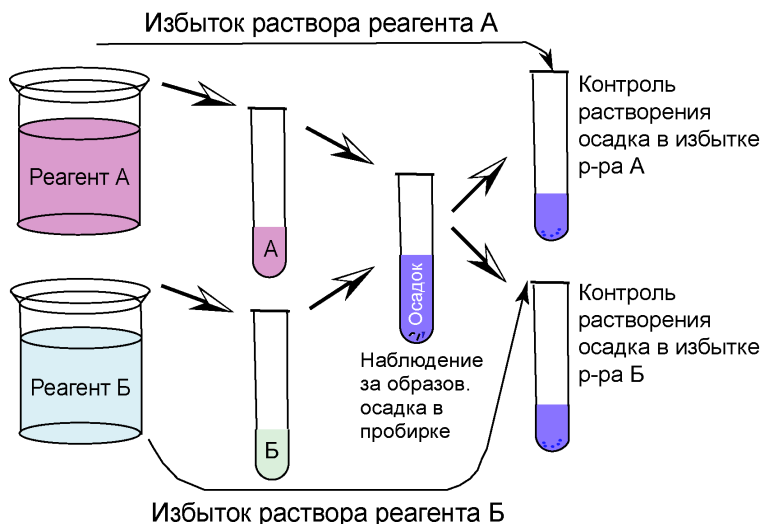


Рис. 1.5. Схема проведения теста на возможность синтеза слоя труднорастворимого соединения методом ИН.

Если рассматриваемые реагенты удовлетворяют данному тесту, то следующей важной стадией при выборе условий синтеза является определение условий, при которых на поверхности каждой из выбранных подложек наблюдается необратимая адсорбция хотя бы одного из ионов образующих структуру растущего слоя. Действительно, как уже отмечалось, если даже синтезируемое вещество является труднорастворимым и выпадает в осадок, который не растворяется в избытке раствора каждого из реагентов, но ионы не адсорбируются на поверхности именно данной подложки или сама подложка растворяется в растворах таких реагентов, то ожидать образования слоя на поверхности нельзя.

Сравнивая различные методы послойного синтеза с использованием растворов реагентов, следует отметить, что метод ИН в этом отношении существенно отличается от послойного синтеза по методи-

ке осаждения или золь-гель. Действительно, в случае последних двух методов подложку также можно многократно обрабатывать в растворах реагентов и фиксировать на ее поверхности образование слоя с толщиной, возрастающей с увеличением числа циклов обработки. Но толщина такого слоя будет пропорционально зависеть также и от времени обработки подложки реагентами и их концентрации, и это, по нашему мнению, ограничивает применение методов осаждения и золь-гель при прецизионном получении мультислоёв, состоящих из слоёв различного состава и расположенных в последовательности, заданной в процессе синтеза.

1.4. Закономерности адсорбции ионов неорганических соединений на границе раздела оксид (гидроксид) металла – водный раствор, важные при определении оптимальных условий синтеза методом ИН

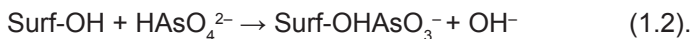
Процессы адсорбции ионов на поверхности твердых тел играют, как известно, большую роль в геохимии, химии почв, в технологии очистки сточных вод, во многих промышленных и аналитических методиках и т.д., и являются в течение последних 50–80 лет предметом многочисленных научных работ.

Среди соединений, возникающих на границе раздела твердое тело-раствор соли металла, выделяют продукты адсорбции на поверхности катионов и анионов, схематично обозначаемые как Surf-O-M, Surf-Lig, Surf-Lig-M, Surf-O-M-Lig (где M- катионы соли, Lig – анионы соли, Surf – атомы на поверхности твердого тела).

Для каждого из твердых тел взаимная концентрация данных и других возможных соединений будет, очевидно, определяться широким кругом условий, в том числе составом и концентрацией раствора каждого из реагентов, значением их pH, температурой и т.д. Среди возможных соединений на поверхности различают, например, соединения, которые возникают в результате взаимодействия электрон-донорных поверхностных групп, например O^- , с электрон-акцепторными катионами, в частности Cu^{2+} :



С другой стороны, –ОН группы поверхности могут вступать в реакцию с рядом оксо-анионов:



При классификации таких соединений в первом приближении выделяют несколько их типов (рис. 1.6). Прежде всего, это соединения, которые можно отнести к внешнесферным поверхностным комплексам, например таким, которые возникают при адсорбции катионов Ba^{2+} или анионов Cl^- , CrO_4^{2-} . Для них функциональная группа поверхности, в частности $\equiv\text{Si-OH}$ не входит в координационную сферу адсорбированного иона и между ними находятся молекулы воды. Другой тип – внутрисферные комплексы, примером которых являются адсорбированные на поверхности кварца катионы Pb^{2+} или Cu^{2+} . В комплексах этого типа $\equiv\text{Si-OH}$ группа является одним из лигандов центрального катиона M^{2+} . Общим свойством этих соединений является большая стабильность по сравнению с внешнесферными комплексами.

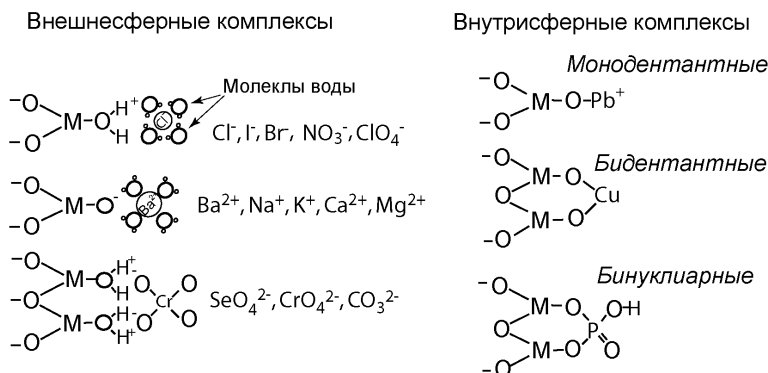


Рис. 1.6. Схемы образования основных типов адсорбционных соединений на границе раздела оксид (гидроксид) металла – водный раствор соли металла.

С другой стороны, при взаимодействии с растворами солей на поверхности кроме адсорбции может наблюдаться и явление абсорбции, т.е. поглощения катионов или анионов раствора объемом твердого тела, а также так называемое «осаждение» катионов или анионов в составе труднорастворимого соединения (рис. 1.7).

Как правило, абсорбция наблюдается для подложек в условиях их частичной растворимости, а осаждение, например гидроксидов металлов, при смещении pH растворов их солей до pH образования гидроксида металла.

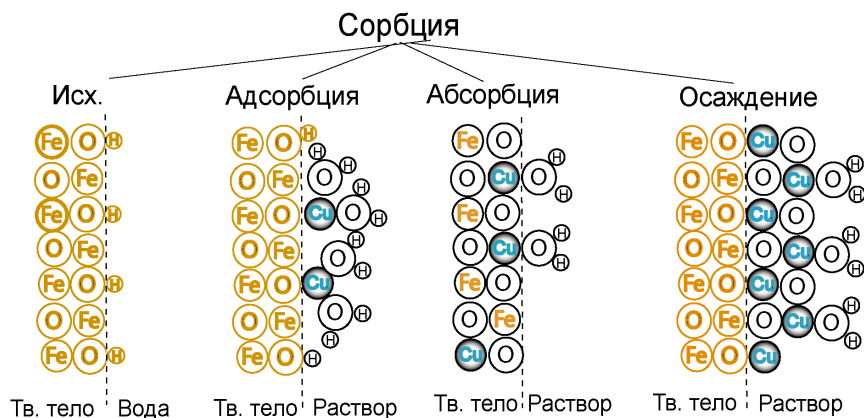


Рис. 1.7. Схемы образования соединений на поверхности гидроксида железа (III) при адсорбции, абсорбции и осаждении катионов меди.

Рассмотрим более подробно условия образования на поверхности оксидов именно адсорбционных соединений, поскольку они представляют наибольший интерес с точки зрения задачи синтеза нанослоев неорганических соединений методом ИН.

Адекватную модель, объясняющую процессы «специфической» адсорбции катионов на поверхности твердых тел, предложил О. Штерн (рис. 1.8). В ней фактически учтены представления Л. Гуи–С. Чепмена о строении двойного электрического слоя и принцип локализованной адсорбции И. Лэнгмюра. В соответствии с этой моделью на границе раздела образуется слой сравнительно прочно связанных ионов, которые в совокупности с внешними атомами подложки определяют заряд поверхности. Противоионы, которые обеспечивают электронейтральность системы подложка–адсорбированный слой–раствор, находятся в приповерхностной области подложки и образуют внешний диффузный слой, в котором их концентрация изменяется до значений концентрации объема раствора.

Данная модель нашла широкое применение в коллоидной и физической химии границы раздела твердое тело–раствор и явилась основой для построения более сложных и современных моделей, описывающих реакции на поверхности, в том числе Multisite Complexation model (MUSIC), Triple Layer Model (TLM) и Three Plane Model (TPM)

[19]. В модели О. Штерна предполагают, что реакция адсорбции может быть описана несколькими уравнениями, в основе которых лежит приближение об одной константе, характеризующей ОН-группы поверхности (1.4) (приближение 1K)

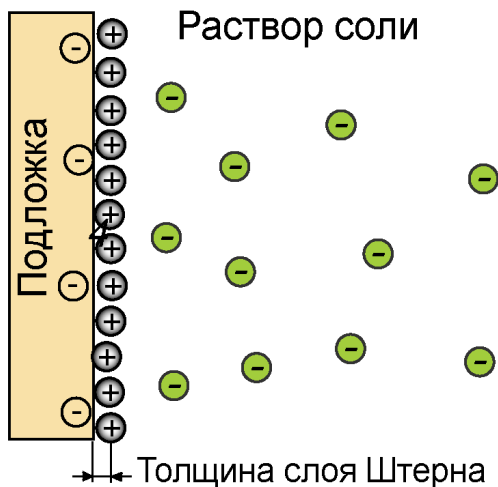
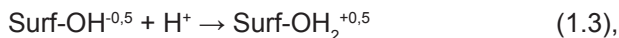
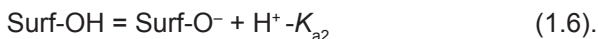
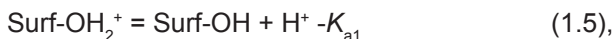


Рис. 1.8. Схема образования на поверхности твердого тела слоя специфически адсорбированных катионов.



$$K = [\text{Surf-OH}_2^{+0.5}] / [\text{Surf-OH}^{-0.5}][\text{H}^+] \quad (1.4).$$

В более современной TLM модели таких констант выделяют 2 (приближение 2K):



Как следует из приведенных уравнений, значения констант будут зависеть от типа моделей, которые используют для описания наблюдаемых процессов адсорбции и это создает определенные проблемы при рассмотрении процессов адсорбции на границе раздела твердое тело-раствор. Между тем, при выборе условий синтеза методом ИН в первом приближении достаточно знать только общие закономерности адсорбции, например, эффекты возрастания доли адсорбированных катионов функциональными группами поверхности

в слабощелочной и отрицательно заряженных анионов в кислой и слабокислой областях (рис. 1.9).

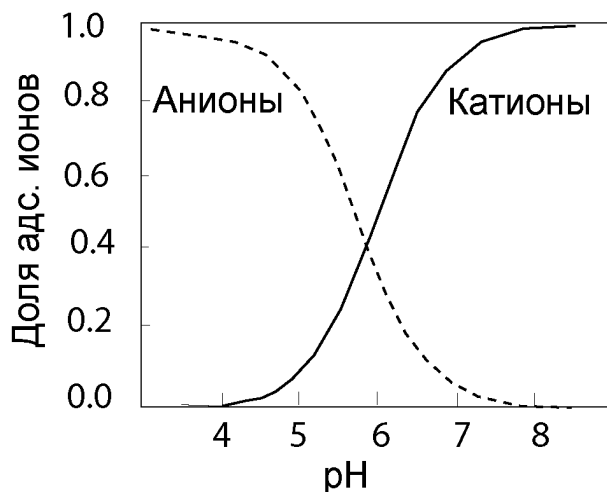


Рис. 1.9. Типичные расчетные зависимости величин относительных долей адсорбированных на поверхности оксидов (гидроксидов) металлов ионов от значений pH растворов солей.

Более точные расчетные данные для различных адсорбентов и катионов металлов получены на примере суспензии, содержащей один из адсорбентов из ряда Al_2O_3 , Fe_3O_4 или MnO_2 при отношении площади его поверхности к объему раствора, равному $80 \text{ m}^2 \cdot \text{dm}^{-3}$, и раствор кобальта (II) с концентрацией $0,0001 \text{ M}$ и ионной силой, заданной фоновым электролитом NaNO_3 с концентрацией $0,1 \text{ M}$ (рис. 1.10). Анализируя изображенные на этом рисунке зависимости долей адсорбированных катионов от значений pH растворов следует отметить важную закономерность: при прочих равных условиях степень адсорбции зависит от степени их гидролиза в растворе и в смеси будет больше для тех катионов, которые имеют меньшее значение pH образования соответствующего гидроксида, а именно, для рассмотренных на рисунке вариантов — катионов свинца (рис. 1.10а). Что касается доли адсорбированных катионов одного состава, то их доля при постоянных значениях pH для рассмотренных оксидов возрастает в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{MnO}_2$ (рис. 1.10б). Характерно, что в этом же ряду возрастает и концентрация $\text{M}-\text{O}^-$ групп на поверхности адсорбента.

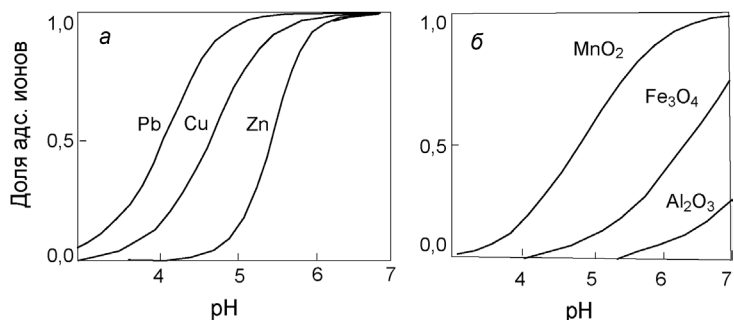


Рис. 1.10. (а) – расчетные значения изменения доли адсорбированных на поверхности Fe_2O_3 катионов M^{2+} в зависимости от pH раствора, (б) – расчетные значения изменения доли адсорбированных на поверхности MnO_2 , Fe_3O_4 , и Al_2O_3 катионов Co^{2+} в зависимости от pH раствора [20].

Наиболее полно материал по адсорбции катионов и анионов на поверхности оксидов и гидроксидов дан в монографии М. Козмультского [21]. Часть экспериментального материала по изучению реакций образования внутрисферных комплексов на поверхности кремнезема приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Примеры образования внутрисферных комплексов на поверхности кремнезема.

Подложка	Раствор	Условия адсорбции	Результ. и примечания	Ссылка
Дисп. $\alpha\text{-SiO}_2$ с	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$C = 10^{-3} - 10^{-4}$ М	Внутри- и внешнесферн. компл.	22
Дисп. $\alpha\text{-SiO}_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	($C = 10^{-4}$ М), фон. эл-т NaNO_3	Внутри-сферн. компл.	23
Дисп. $\alpha\text{-SiO}_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	($C = 10^{-4}$ М), фон. эл-т NaNO_3	Внутри-сферн. компл.	24
Аэросил А-200	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$C = 0,1$ М, pH = 4,6–6,6	Обнаружены димеры среди $\equiv\text{SiOCuOH}$ групп	25
Сил-гель 60	$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$	$C = 10^{-5} - 10^{-8}$ М	Обр. компл. $\equiv\text{SiOGdAn}$	26
Аэросил ОХ-200	$\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$	$C = 10^{-2} - 10^{-4}$ М	Обр. компл. $(\equiv\text{SiO})_2\text{Th}^{2+}$ групп	27

колл. SiO_2	ZnSO_4	$C = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ M}$	Обр. $(\equiv\text{Si-O})_2\text{Zn}$ групп	28
Сил-гель	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$	$C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} \gg 10^{-3} \text{ M}$	Обр. $(\equiv\text{Si-O})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ групп	29

Приведённые в этой таблице результаты указывают на то, что наиболее прочные бидентатные комплексы на поверхности кремнезёма образуются при адсорбции катионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, Zn^{2+} и Th^{4+} . Такие соединения сравнительно стабильны в процессе удаления с поверхности избытка реагентов промывкой растворителем. Так, для соединения $\equiv\text{SOCuOH}$ после десорбции фоновым раствором в статических условиях с поверхности удаляется только 10 % процентов адсорбированных катионов меди.

При выборе условий наибольшей адсорбции ионов следует учитывать и положение так называемой точки нулевого заряда (ТНЗ) поверхности подложки, т.е. значения pH раствора, при котором суммарный заряд поверхности равняется 0. Напомним, что такой заряд на границе раздела оксид (гидроксид) металла – водный раствор возникает, например, из-за диссоциации присутствующих на поверхности OH-групп или при адсорбции протонов или гидроксидов из раствора (рис. 1.11). Как правило, в щелочной области большинство оксидов и гидроксидов имеют отрицательный заряд из-за диссоциации OH-групп и связывания протонов гидроксидом раствора, а в кислой – положительный вследствие адсорбции на поверхности протонов. Но, например, для оксидов кремния и марганца (IV), OH-группы которых проявляют свойства слабых кислот, ТНЗ лежит в кислой области в диапазоне pH равном 2–3.

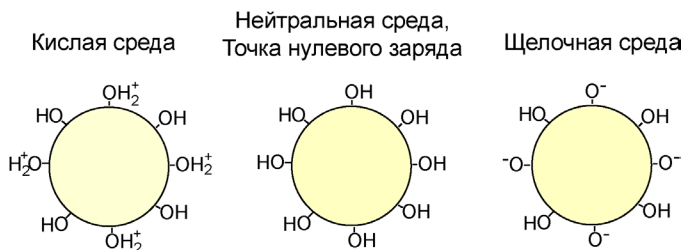


Рис. 1.11. Схемы образования заряженных функциональных групп на поверхности оксида (гидроксида) металла в кислом, нейтральном и щелочном растворах.

Важным условием адсорбционных процессов в растворах элек-

тролитов является также время установления равновесия. Как следует из экспериментальных данных для различных подложек и растворов это время может составлять от десятков секунд до нескольких дней. Очевидно, что оно будет зависеть как от природы самого оксида (гидроксида), так и состава раствора, включая его концентрацию, значение pH, концентрацию фонового электролита, температуру, степень перемешивания раствора, соотношения удельной поверхности адсорбата и объема раствора, наличия у адсорбата внутренней пористости и т.д. При синтезе нанослоёв, безусловно, следует отдать предпочтение тем составам, для которых наблюдается минимальное время достижения равновесия или, во всяком случае, минимальное время образования на поверхности адсорбционного слоя со степенью покрытия поверхности близкой к монослойной.

Подводя итог краткому обзору результатов работ в области изучения адсорбции катионов и анионов на поверхности оксидов и гидроксидов, следует отметить, что наиболее важными с точки зрения возможности их использования при синтезе методом ИН представляются те подложки и растворы, для которых наблюдается при адсорбции образование на поверхности внутрисферных комплексов. Именно данные поверхностные комплексы могут служить «элементарными ячейками» растущей в ходе синтеза тонкослойной структуры.

1.5. Алгоритм поиска оптимальных условий синтеза нанослоёв неорганических соединений методом ИН

Как отмечено в п. 1.3, определение условий послойного синтеза в растворах реагентов представляет сравнительно сложную задачу, поскольку, несмотря на простоту операций, с учетом многостадийности процесса приходится контролировать 10 и более условий синтеза, включая, например, концентрацию и pH нескольких растворов реагентов, pH промывных жидкостей, время обработки ими и т.д.

По нашему мнению, поиск таких условий может быть проведен с помощью компьютерных программ, в частности программ Visual Minteq [30] и Hydra-Medusa [31], которые моделируют гидрохимические равновесия в растворах комплексных соединений, в том числе и в растворах, содержащих осадок твердого вещества или его коллоидные частицы.

С помощью вычислений с использованием данных программ

для каждого из растворов реагентов можно проанализировать состав раствора и его изменение в зависимости от pH, определить pH начала образования слоя синтезируемого труднорастворимого соединения, области наименьшей растворимости синтезируемого слоя и подложки и т.д. Далее определить состав (катионный и анионный), концентрацию и pH растворов реагентов, которые соответствуют условиям наименьшей растворимости подложки и слоя. Данная последовательность вычислений, схематически представленная на рис. 1.12, составляет алгоритм действий, которые необходимо предпринять при анализе условий синтеза слоёв каждого из составов.

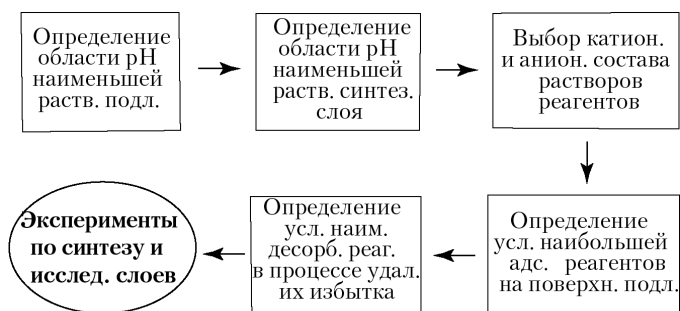


Рис. 1.12. Блок-схема последовательности вычислений и экспериментов при анализе условий синтеза слоёв методом ИН.

На первом этапе для обоснования эффективности использования отмеченного алгоритма на практике нами были проделаны последовательности вычислений для растворов аква-комплексов металлов II–VII групп с учетом условий, которые возникают при синтезе методом ИН гидроксидов и гидратированных оксидов металлов. При этом в качестве подложки для синтеза рассматривалась подложка кремнезема–плавленого кварца.

Необходимость выбора оптимальных условий при синтезе слоёв этих соединений связана с тем, что первые эксперименты по их синтезу путем многократной и последовательной обработки подложки, например, в растворе соли металла, воде, растворе гидроксида щелочного металла с pH большим, чем pH осаждения гидроксида соответствующего металла и вновь в воде не привели к успеху. Для объяснения этих результатов было высказано предположение, что образующиеся на поверхности подложки на стадии гидролиза адсорбированных катионов металлов слои свежесосажденных труднорастворимых гидроксидов с общей формулой Surf-M(OH)_{n-1} растворяются в соответствии с реак-

цией $\text{Surf-M(OH)}_{n-1} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Surf.} + \text{M}_{\text{aq}}^{n+} + \text{H}_2\text{O}$ на втором цикле ИН, при помещении подложки с адсорбированным слоем свежесаженного гидроксида в раствор соли этого металла. Растворение, по-видимому, происходит из-за сравнительно кислого значения pH этого раствора, возникающего вследствие гидролиза растворённой соли.

В этом отношении проведение расчетов с помощью программ, моделирующих гидрохимические равновесия в растворах аква-комплексов металлов, представляется целесообразным для более глубокого анализа условий реакций, происходящих при синтезе. Действительно, проведённые расчеты подтвердили известные из справочной литературы данные о значениях pH начала образования гидроксидов металлов. Был отмечен также известный ранее эффект увеличения значений pH начала осаждения гидроксидов с уменьшением степени окисления катионов. Этот эффект наиболее наглядно может быть проиллюстрирован на примере гидролиза катионов Fe(II) и Fe(III) (рис. 1.13).

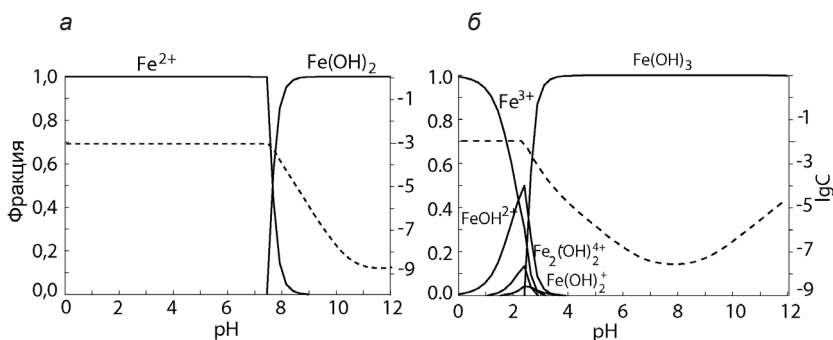


Рис. 1.13. Изменение расчетных значений молярных долей (фракций) различных комплексов в растворах солей Fe(II) (а) и Fe(III) (б) и растворимости соответствующих гидроксидов (штриховая линия) в зависимости от pH. $C_{\text{Fe(NO}_3)_3} = 0,01\text{M}$, $C_{\text{FeCl}_2} = 0,01\text{M}$.

Как можно заметить из сравнения приведенных на рис. 1.13 значений при концентрации солей 0,01M, pH начала образования гидроксида Fe(OH)_2 равен 7,5, а Fe(OH)_3 находится около 2,5. Очевидно, что столь кислые растворы соли Fe(III) не могут быть использованы для синтеза слоёв Fe(OH)_3 поскольку последние в них растворяются. В то же время, если использовать при синтезе растворы солей Fe(II) и проводить на стадии их гидролиза окисление адсорбированных катионов Fe(II), то образовавшийся слой Fe(OH)_3 уже не будет растворяться в исходном растворе соли Fe(II). И в случае адсорбции на поверхности

в этом растворе следующего слоя катионов Fe(II) на каждом последующем цикле ИН будет происходить увеличение толщины синтезируемого слоя. Таким образом, проведённые расчеты позволили обосновать маршрут синтеза слоёв гидратированных оксидов металлов, имеющих в растворах катионы с несколькими степенями окисления, основанный на использовании растворов солей, содержащих катионы в низшей степени окисления, и растворов – окислителей этих катионов.

Новые возможности при синтезе могут быть получены также при проведении на стадии окисления $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ адсорбции на поверхности слоя катионов Fe(III) ряда анионов, например PO_4^{3-} и др. Данные анионы, с одной стороны, могут образовывать прочное адсорбционное соединение и входить в состав растущего слоя, а, с другой – являться центрами адсорбции положительно заряженных катионов Fe(II) на каждом последующем цикле ИН.

Как уже отмечалось, при синтезе методом ИН с использованием водных растворов солей металлов важную роль играют значения их pH, и они должны быть такими, чтобы при обработке подложки с синтезированным на первом и каждом последующем цикле слоем не наблюдалось его растворения. Для ряда оксидов эти условия могут быть достигнуты, если значения pH находятся в области максимально близкой к нейтральной. В частности, в работах [32, 33] было показано, что для синтеза слоёв гидратированных оксидов ряда металлов в качестве реагентов могут быть использованы растворы фторидных и оксалатных комплексов металлов.

При определении условий синтеза металл-кислородных соединений с использованием растворов фторидов металлов были сделаны расчеты изменения их состава в зависимости от величины pH и концентрации реагентов. При этом концентрации варьировались в пределах 0,01–0,0001 М, соотношение M^{n+}/F^- от 1:1 до 1:10 и pH от 1 до 12. Расчеты проводили для $\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Часть результатов, полученных для комплексов Zr^{4+} , показана на рис. 1.14.

Из этого рисунка следует, что в диапазоне pH 1,0–5,5 в растворе присутствуют Zr-F комплексы, а при pH более 4,8 происходит их гидролиз с образованием труднорастворимого оксигидроксида циркония (на рис. 1.14 показан как $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). На наш взгляд, это свойство фторидных комплексов может быть использовано при синтезе методом ИН слоёв двойных гидроксо-фторидов металлов, одним из которых будет цирконий, а вторым – металл, катионы которого образуют с оксигидрок-

сидом циркония в щелочной среде при pH гидролиза адсорбционное соединение. Среди таких катионов были выбраны катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} , имеющие в диапазоне pH, равном 9,2–9,8, растворимые аммиакатные комплексы $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Выбор данных катионов был определен также тем, что они образуют с подложкой-кремнеземом прочные адсорбционные соединения типа $\equiv\text{SiOM}(\text{NH}_3)_x^+$.

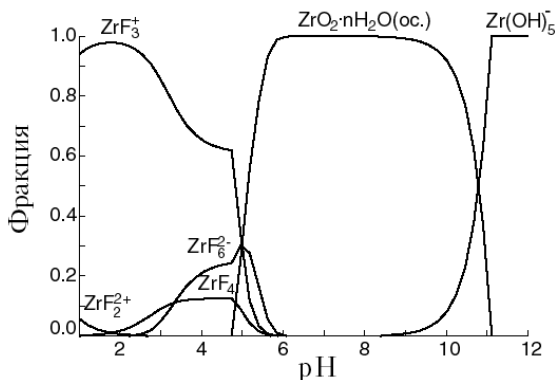


Рис. 1.14. Изменение состава водного раствора K_2ZrF_6 в зависимости от величины pH. $C_{\text{K}_2\text{ZrF}_6} = 0,001 \text{ M}$.

С другой стороны, существует возможность синтезировать методом ИН и слой с использованием в качестве одного из реагентов раствора соли с катионом, который дает труднорастворимое соединение с анионами фтора, входящими в состав MF_x^{m-} (в рассматриваемом случае в ZrF_6^{2-}). Такими катионами могут являться катионы лантаноидов Ln^{3+} и Y^{3+} .

При синтезе слоёв методом ИН, кроме значения pH начала гидролиза комплекса, важной характеристикой является и значение растворимости образующегося гидроксида. Очевидно, наилучшие условия синтеза методом ИН существуют для тех синтезируемых соединений, которые имеют наименьшую растворимость. При этом область pH наименьшей растворимости наносимого слоя должна лежать в области pH сравнительно малой растворимости подложки. Соотношения между растворимостью подложки-кварца, синтезируемого слоя, (например гидроксида циркония), и pH растворов различных солей, используемых при синтезе, показаны на рис. 1.15.

Из приведённых на этом рисунке расчетных результатов следует, что подложка — плавленный кварц начинает заметно растворяться

при pH больших 9,5, и это следует учитывать при выборе растворов реагентов. В то же время, областью наименьшей растворимости гидратированного оксида циркония является область pH от 4 до 6, и поэтому из сравнения отмеченных областей следует, что слой оксида циркония может быть, в принципе, синтезирован методом ИН на поверхности кварца.

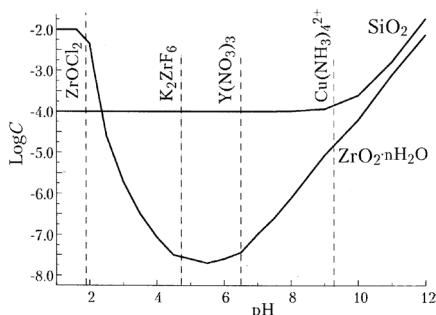


Рис. 1.15. Расчетные значения изменения растворимостей подложки-кварца и синтезируемого слоя ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в зависимости от значения pH раствора. Штриховыми линиями обозначены равновесные значения pH растворов соответствующих солей с концентрацией равной 0,001M.

Расчетные результаты по значениям pH начала осаждения гидроксидов других металлов и pH начала гидролиза фторидных комплексов металлов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Расчетные значения pH начала осаждения гидроксидов и начала гидролиза фторидных комплексов Al(III), Sc(III), In(III), Zr(IV) и Hf(IV).

Состав MF_x^{m-}	pH начала осаждения гидроксида из р-ра $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{m+}$		pH начала осаждения гидроксида из р-ра MF_x^{m-}		Миним. значение LogC гидр. мет. и значения pH при котором оно достигается
	$C = 0,01\text{M}$	$C = 0,001\text{M}$	$C = 0,01\text{M}$	$C = 0,001\text{M}$	
AlF_6^{3-}	5,4	5,6	8,4	7,4	-2,8 (8,5–9,3)
ScF_6^{3-}	3,8	4,0	8,2	7,3	-6,0 (9,5–10,5)
InF_6^{3-}	2,2	2,5	4,1	3,6	-7,3 (5,5–9,5)
ZrF_6^{2-}	1,9	2,0	5,0	4,7	-7,5 (6,5–8,0)
HfF_6^{2-}	0,9	1,2	6,7	6,1	-7,0 (8,8–10,0)

Сравнение состава растворов фторидных комплексов различных металлов показало, что наиболее близкими к требуемым для синтеза методом ИН свойствами обладают анионы ZrF_6^{2-} и HfF_6^{2-} . Они существуют в растворах при pH от 4,0 и до 6,0, частично совпадающей с областью наименьшей растворимости подложки, и в результате их гидролиза образуются гидроксиды с наименьшей растворимостью при pH 6,5–10,0.

Важные результаты получены также и для оксалатных комплексов металлов. При расчетах концентрация реагентов также варьировалась в пределах 0,01–0,0001M, соотношение $\text{M}^{n+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ от 1:1 до 1:10, а pH от 1 до 12. Расчеты проводили для $\text{M}-\text{Al}^{3+}$, Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , и Fe^{3+} . Часть результатов, полученных для комплексов Fe^{3+} , показана на рис. 1.16.

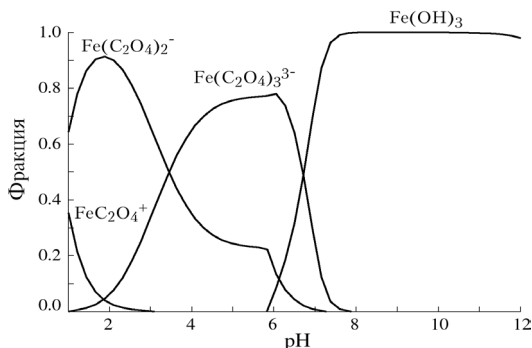


Рис. 1.16. Изменение состава водного раствора $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ в зависимости от значения его pH. $C_{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NO}_3)_3} = 0,01 \text{ M}$.

Как следует из этого рисунка, оксалатный комплекс Fe^{3+} существует в диапазоне pH от 2,0 и до 8,0, а при pH, начиная с 5,9, наблюдается его гидролиз с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Расчетные значения pH начала образования гидроксидов Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Zr^{4+} из соответствующих растворимых оксалатных комплексов металлов показаны в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Расчетные значения pH начала осаждения гидроксидов и начала гидролиза оксалатных комплексов Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Zr^{4+} .

Состав $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x^{m-}$	pH начала осаждения гидроксида из р-ра $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{m+}$		pH начала осаждения гидроксида из р-ра $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x^{m-}$		Миним. значение LogC гидр. мет. и pH при котор. оно достигается
	$C = 0,01\text{M}$	$C = 0,001\text{M}$	$C = 0,01\text{M}$	$C = 0,001\text{M}$	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	5,4	5,6	7,3	6,7	-3,5 (8,2–9,0)
$\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	3,8	4,0	6,9	6,7	-6,5 (9,0–9,5)
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	1,4	1,8	4,7	4,4	-5,5 (7,2–8,0)
$\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	2,3	2,5	5,1	4,9	-7,3 (8,0–10,0)
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	2,3	2,7	5,9	5,8	-7,0 (8,0–9,5)
$\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{2-}$	1,9	2,0	4,3	3,8	-7,0 (6,0–6,9)

Сравнение приведённых в данной таблице значений указывает на то, что практически для всех катионов введение в раствор оксалат-анионов приводит к смещению pH начала образования гидроксида на 2 и более единицы pH в сторону слабощелочных растворов и при их гидролизе образуются труднорастворимые гидроксиды, имеющие pH наименьшей растворимости в области pH в диапазоне 6,0–9,0, наиболее соответствующем наименьшей растворимости большинства подложек, используемых для синтеза. Существенно, что оксалатные комплексы при соотношении концентраций катион/оксалат равном 3 имеют отрицательный заряд и, очевидно, по аналогии со фторидными комплексами могут адсорбироваться на положительно заряженной поверхности растущего слоя оксида (или гидроксида) на каждом последующем цикле ИН.

Анализ расчетных данных для оксалатных комплексов показывает, что условиям синтеза методом ИН наиболее удовлетворяют оксалатные комплексы Fe^{3+} , In^{3+} и Zr^{4+} , поскольку для них наблюдается эффект смещения pH осаждения соответствующих гидроксидов на 2–3 единицы pH и образующиеся гидроксиды имеют в слабощелочной области гидролиза этих комплексов наименьшее, на уровне 10^{-7} , значение LgC . Что касается оксалатных комплексов алюминия, то для них также наблюдается эффект смещения значения pH начала осаждения гидроксида на 2 единицы в большую сторону. Однако гидроксид алюминия в слабощелочной области имеет сравнительно высокую растворимость (его LgC при pH около 9,0 равен –3,2). Для алюминия

при синтезе по методике ИН слой может образоваться, если гидролиз оксалатного комплекса проводить в среде катионов, дающих с анионными комплексами алюминия новые труднорастворимые соединения.

1.6. Примеры конструкций автоматизированных установок синтеза слоёв методом ИН

Как отмечено в предыдущих параграфах, синтез слоёв методом ИН выполняют путем циклической и многократной обработки подложки растворами реагентов и промывными жидкостями. Очевидно, что подобные синтезы могут быть проведены в так называемом «ручном» режиме, когда требуемую последовательность обработок задают, попеременно помещая держатель с подложкой в химические емкости с растворами реагентов и промывными жидкостями. Но на практике синтез предпочтительнее проводить с помощью специальных установок, которые выполняют его в автоматизированном режиме. Такие установки можно подразделить на несколько типов, имеющих, однако, ряд общих особенностей. Прежде всего, все установки обеспечивают в соответствии с заранее заданной программой попеременную и многократную обработку подложки в растворах 2-х и более реагентов, и после обработки каждым из реагентов, операцию удаления с поверхности их избытка и продуктов реакций.

В качестве примера рассмотрим конструкцию одной из наиболее простых установок (рис. 1.17), в которой реализована методика синтеза путем погружения подложки в растворы реагентов. При синтезе с её помощью закреплённые в держателе (1) подложки в ходе движения по кругу, осуществляемого с помощью электродвигателя (2), последовательно и многократно погружают в химические емкости с раствором одного из реагентов (3), дистиллированной водой (4), раствором второго реагента (5) и вновь дистиллированной водой (6). В результате таких обработок на поверхности подложки происходит образование одного нанослоя синтезируемого соединения, а синтез слоёв большей толщины осуществляется за счет многократного повторения данных операций. Одной из особенностей данной установки является то, что для перемещения держателя с образцами в вертикальной плоскости, требуемого при нанесении образцов из одной ванны для реагентов в другую, используется специальная направляющая (7), которая имеет в зоне разделения ванн специальный подъем, за счет чего держатель образцов, перемещаясь электродвигателем по направляющей, смещается в вертикальной плоскости и образец извлекается из одной емкости и далее, после прохождения зоны разделения, попадает в зону

спуска направляющей и, таким образом, двигаясь по направляющей, подложка попадает в следующую ванну. Время обработки в каждой из химических ёмкостей задается скоростью вращения электродвигателя. Например, при скорости вращения, обеспечивающей время обработки в каждой из ванн в 30 секунд, суммарное время проведения одного цикла ИН составляет 2 минуты.

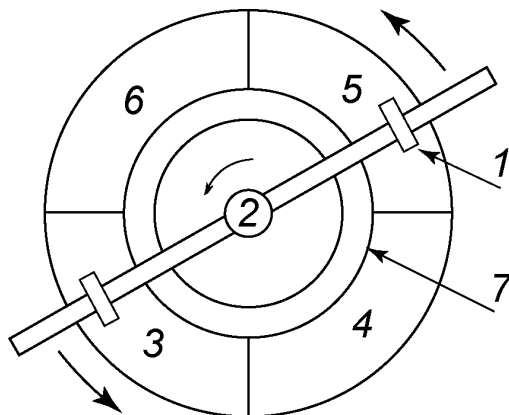


Рис. 1.17. Схематичное изображение в проекции «вид сверху» автоматизированной установки синтеза слоёв методом ИН на поверхности блочных подложек. 1—держатель с образцом, 2—электродвигатель, 3–6—химические ванны с реагентами и промывными жидкостями, 7—направляющая движения держателя кассеты с образцом.

Более современные установки вместо электродвигателя с направляющей содержат специальный блок управления с микропроцессором, который управляет шаговыми электродвигателями, перемещающими электромеханический привод, в котором закреплен держатель с подложками. Такие установки являются своеобразными x-y-z роботами, которые в соответствии с программой синтеза проводят обработку подложки реагентами и промывными жидкостями. Пример одной из подобных установок показан на рисунке 1.18. Синтез на такой установке также проводится путем последовательного погружения подложки в растворы с реагентами и промывные жидкости. Для высушивания подложки с синтезированным слоем в составе установки имеется специальная электропечь сопротивления (5), в которую электромеханический привод-манипулятор может её помещать на любой стадии синтеза или после его окончания.

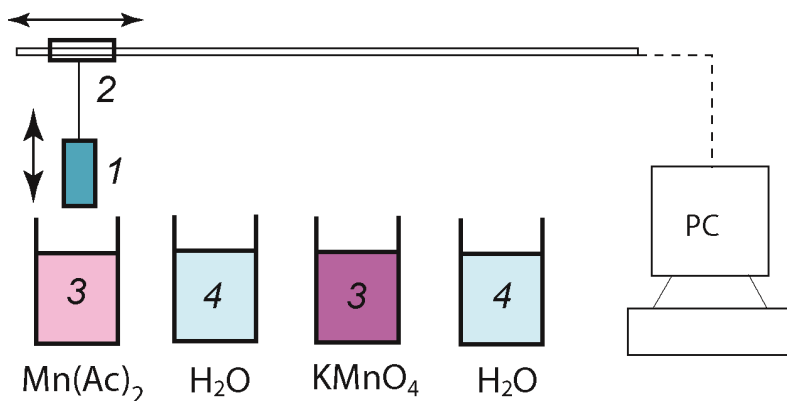


Рис. 1.18. Блок-схема автоматизированной установки для синтеза слоёв методом ИЭ на поверхности блочных подложек. 1—образец, 2—электрохимический привод, 3—химические ёмкости с реагентами, 4—химические ёмкости с промывными жидкостями, 5—электропечь сопротивления, ПК—микропроцессор.

Внешний вид двух типов подобных установок, а именно, установок серии АК (аббревиатура АК образована первыми буквами слов Анион и Катион) показан на рис. 1.19. Данные установки между собой различаются тем, что в установке АК-2В подложка в держателе многократно и реверсивно вращается по кругу, а в установке АК-5М движется многократно линейно и возвратно-поступательно. Как следует из рисунка, в состав установок входят также блоки управления, ёмкости для хранения запаса промывных жидкостей, электрохимические приводы и химические ёмкости с реагентами и промывными жидкостями, в которых проводится обработка подложек. Основу блоков управления установками составляют печатные платы с 8-битными микроконтроллерами серии AVR фирмы Atmel, имеющими в своём составе широкий спектр периферийных устройств, включающий таймеры, счётчики, АЦП и т.д. Существенно, что для данных микроконтроллеров имеются удобные интегрированные среды с поддержкой компиляторов языка «С», и это открыло возможность сравнительно легкой «перепрошивки» компьютерных управляющих программ. В печатных платах электронных блоков управления установками предусмотрено подключение к микроконтроллеру LCD-дисплея с сенсорной панелью, драйверов шаговых двигателей, цепей питания и программатора. Кроме этого, в электронных блоках управления дополнительно созданы цепи подключения термопар, а также силовой нагрузки через реле и симисторы.

ры для подключения трубчатых печей с регулируемым нагревом для прогрева образцов. Для данных блоков управления сделаны на базе операционной системы реального времени (RTOS) на языке программирования «С» программные прошивки в интегрированной системе разработки AVR Studio, которые были записаны в микроконтроллер программатором PG-1 с помощью программы PonyProg. Использование в управляющей программе операционной системы реального времени позволило создать программы, работающие одновременно в режиме реального времени с несколькими устройствами, например, с сенсорной панелью и шаговыми двигателями, и кроме того, это дало возможность дорабатывать программы управления путём подключения микроконтроллера к электронному блоку внешнего компьютера.

Как показывает опыт испытания подобных установок, они дают возможность выполнять синтез в автоматизированном режиме в результате многократного, вплоть до 100 и более, повторения циклов обработки подложки реагентами и при заданном времени обработки в любом из растворов. При этом, для установки АК-2В один цикл обработки по методикам ИН и ИКН может быть параллельно выполнен для 3-х серий образцов.

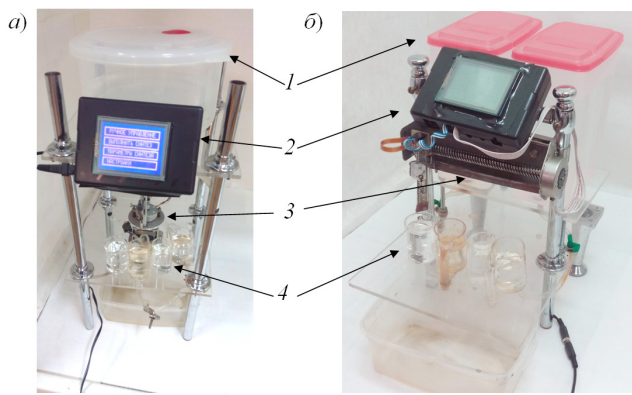


Рис. 1.19. Изображения лабораторных автоматизированных установок АК-2В (а) и АК-5М (б). 1—ёмкости для хранения запаса промывных жидкостей, 2—блок управления, 3—электрохимический привод, 4—химические ёмкости с реагентами и промывными жидкостями [34].

С использованием методики погружения подложки в растворы удается выполнить послойный синтез и при подаче на подложку электрохимического потенциала, например так, как это изложено в работе

[35] (рис. 1.20). Согласно этой методике в химические ёмкости кроме подложки, которая должна быть электропроводящей, помещается еще и вспомогательный электрод, а для ряда экспериментов и электрод сравнения. При синтезе на подложку на различных его стадиях подается электрохимический потенциал со значением меньшим, чем потенциал электрохимического осаждения на электродах растворенных реагентов и потенциал разложения воды, и благодаря этому, степень адсорбции и десорбции реагентов удастся управлять величиной приложенного электрического поля. Причем на стадиях адсорбции из раствора анионов и удаления их избытка знак такого потенциала задается положительным, а на стадии адсорбции катионов – отрицательным. Как установлено, применение такого подхода при синтезе слоёв ряда составов дает возможность создать условия, при которых на стадиях адсорбции на поверхности адсорбируется большее количество, как анионов, так и катионов, и они фактически не смываются на стадии удаления избытка растворителем с фоновым электролитом. И это позволяет дополнительно расширить круг наносимых слоёв.

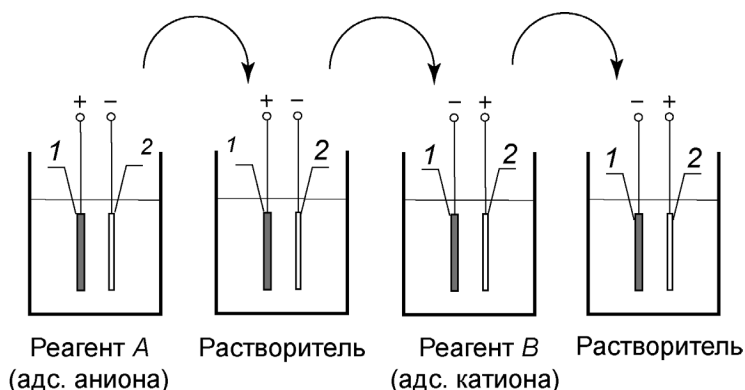


Рис. 1.20. Схема последовательности обработок образца - проводящей пластины в растворах реагентов и промывной жидкости при подаче на него электрохимического потенциала. 1 – образец, 2 – вспомогательный электрод.

Оригинальный способ применения методики погружения был использован в работе [36] для синтеза слоёв на границе раздела 2-х несмешивающихся жидкостей (рис. 1.21). Для этого реагирующие вещества, а именно, poly(ethylene imine) (PEI) и poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone) (PVDMA) растворяли в дихлорметане и каждый из этих растворов помещали в химические ёмкости. Далее в стеклянный

капилляр диаметром около 2 мм заливали воду, которая не смешивается с дихлорметаном, и последовательно и многократно погружали кончик этого капилляра в первый реагент, растворитель, второй реагент и вновь в растворитель. На стадии обработки в растворе первого реагента на границе раздела происходило образование тонкого слоя PEI. Затем после промывки кончика капилляра в растворителе и во время помещения его в раствор второго реагента на границе раздела образовывался нанослой полимера, состоящего из PEI и PVDMA. В результате выполнения нескольких десятков подобных циклов на границе раздела происходило образование слоя полимера с толщиной, задаваемой числом циклов обработки. Показано, что данный полимер может быть использован в качестве мембраны с заданной избирательной проницаемостью, применяемой, например, в составе электрохимических сенсоров.

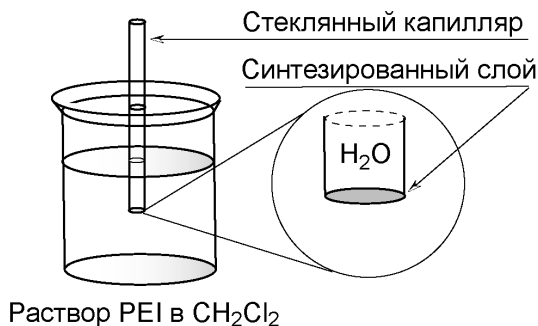


Рис. 1.21. Схематичное изображение химической ёмкости с одним из реагентов и слоя, синтезированного на границе раздела вода–дихлорметан.

Другим примером установки для послойного синтеза по методике погружения является установка, изображенная на рис. 1.22, которая предназначена для нанесения слоёв на поверхность гибких нитей или лент, включая ленты с шириной, близкой к ширине рулонов тканей. Данный тип установок был использован, например, в работе [37] для нанесения слоёв Al_2O_3 на джинсовую ткань. Как показано на этом рисунке, нанесение слоя происходит при последовательном перемещении такого гибкого материала через несколько ванн с реагентами и промывными жидкостями. Многократность обработки обеспечивается многократной перемоткой рулона с одной бобины на другую.

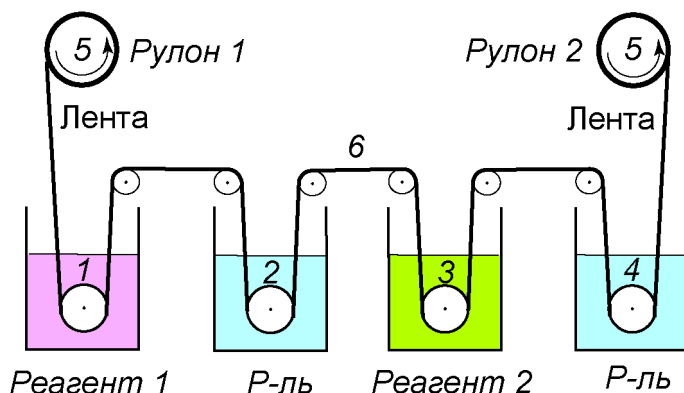


Рис. 1.22. Схема установки для последовательной обработки по методике ИН поверхности гибких нити или ленты (6) в растворах реагентов (1, 3) и промывных жидкостях (2, 4). 5 – вращающиеся бобины с нитью или лентой.

Методику погружения подложки в реагенты можно использовать и при синтезе слоёв на поверхности дисперсных веществ. Как вариант, в этом случае кассету с веществом по аналогии с синтезом на поверхности блочных подложек последовательно и многократно погружают в растворы реагентов и промывные жидкости. Следует только учитывать, что при синтезе на поверхности дисперсных веществ, время обработки реагентами и удаления их избытка должно быть существенно увеличено с учетом более длительных диффузионных процессов в их порах.

Проблемой является только синтез слоёв на поверхности ультрадисперсных веществ, которые имеют склонность к пептизации. Для синтеза на их поверхности в работе [38] была предложена методика, основанная на осаждении ультрадисперсного вещества путем центрифугирования, при котором на каждой стадии синтеза удается выделить такое вещество в осадок и, таким образом, отделить его от избытка каждого из реагентов (рис. 1.23). Данную методику авторы использовали для получения микрокапсул со стенками из мультислоёв полиэлектролитов с толщинами, задаваемыми числом циклов ИН.

один цикл ИН

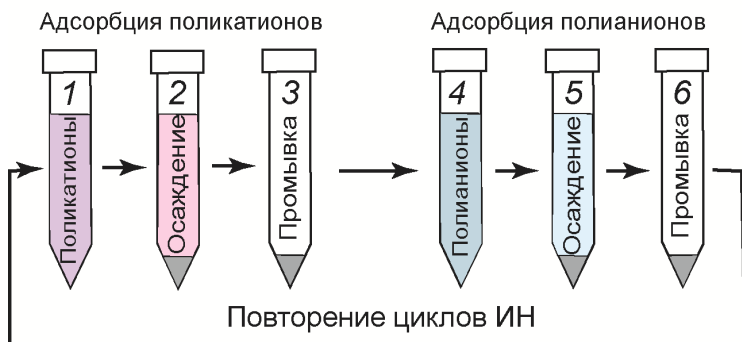


Рис. 1.23. Схематичное изображение процесса синтеза методом ИН слоёв на поверхности дисперсных веществ по методике их седиментации центрифугированием. 1, 4 – стадии обработки реагентами, 2, 5 – осаждения, 3, 6 – удаления избытка реагентов и продуктов реакций промывкой.

В другом типе установок, называемых проточными, пример одной из которых показан на рис. 1.24, подложка является неподвижной и закрепленной в химическом реакторе, а реагенты и промывные жидкости последовательно и многократно заливаются и удаляются из его объема. Эти операции осуществляют, открывая и закрывая вентили подачи и удаления реагентов, оснащенные электромагнитными клапанами, которые управляются микропроцессором по специально заданной программе. Данный тип установок может быть рекомендован для нанесения слоёв на поверхность, как блочных подложек, так и дисперсных. Но использование таких установок для синтеза на поверхности дисперсных веществ является более эффективным, поскольку для них применение альтернативной методики «погружения» встречает существенные трудности, связанные с необходимостью помещения таких веществ в специальные проницаемые для растворов контейнеры, которые последовательно и многократно погружают в растворы реагентов и промывные жидкости.

Одним из вариантов отмеченной проточной установки является установка, изображенная на рис. 1.25. Ее отличие состоит в том, что она предназначена для нанесения слоёв на поверхность пористых и проницаемых для растворов подложек, которые могут быть представлены в виде механически прочных плёнок, являющихся своеобразными фильтрами. Такие подложки-фильтры располагают на

специальном основании, имеющем поры или мелкие отверстия. Сам синтез на этой установке проводят по аналогии с синтезом на установке, показанной на рис. 1.24, но при этом используют вакуумирование части объема реактора под фильтром [39]. Благодаря такому вакуумированию возрастает перепад давления воздуха между различными зонами реактора и резко уменьшается время удаления избытка реагентов и промывной жидкости. Следует отметить, что использование установок такого типа является особенно эффективным при синтезе слоёв на поверхности ультрамикропористых подложек, которые характеризуются сравнительно слабой «проницаемостью» для растворов.

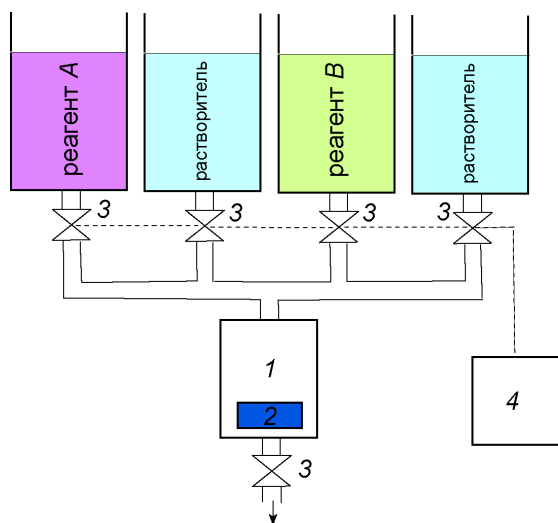


Рис. 1.24. Блок-схема проточной автоматизированной установки для послойного синтеза в растворах реагентов. 1—химический реактор, 2—образец, 3—электромагнитные клапаны, 4—микропроцессор с блоком управления электромагнитными клапанами.

К числу проточных относится и показанная на рис. 1.26 установка, конструкция которой основана на использовании отдельных узлов, предназначенных для устройств микрофлюидики. В этой установке подложка помещается в щелевой реактор, в который через входные микроотверстия последовательно подаются растворы реагентов и промывные жидкости, а удаление их избытка и продуктов реакции осуществляется через выходное отверстие. Преимуществом такой установки является пониженный расход реагентов.

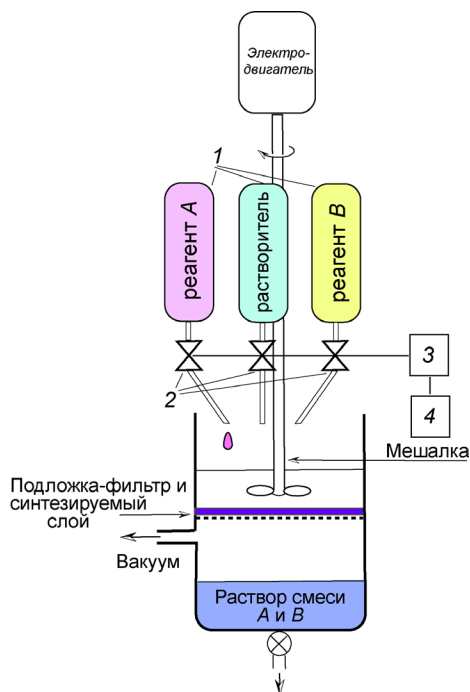


Рис. 1.25. Блок-схема проточной автоматизированной установки для синтеза методом ИН слоёв на поверхности пористой подложки-фильтра. 1 – ёмкости для растворов реагентов и промывной жидкости, 2 – электромагнитные клапаны, 3 – электромагнитные реле, 4 – микропроцессор, 5 – электродвигатель мешалки.

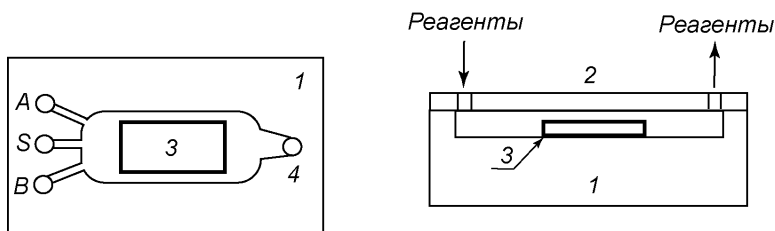


Рис. 1.26. Схематичное изображение химического реактора (слева вид «сверху», справа – «сбоку») для синтеза слоёв методом ИН в условиях микрофлюидики. 1 – основание реактора, 2 – покрывное химическое стекло, 3 – подложка, 4 – отверстие для выхода реагентов, А и В – отверстия для ввода растворов реагентов, S – отверстие для ввода промывной жидкости.

Устройства для микрофлюидики находят применение и при получении покрытий на поверхности микрокапель жидкости, не смешивающейся с растворителем (рис. 1.27). На изображенной на этом рисунке установке в щелевой реактор одновременно в режиме ламинарного течения подаются реагирующие растворы полиакриловой кислоты и поливинилпирролидона, разделенные потоком растворителя – воды. Микрокапли несмешивающейся с растворителем жидкости, а именно, минерального масла впрыскиваются под давлением в верхнюю часть такого потока через специальное отверстие. Под действием полученного при впрыскивании ускорения капли последовательно перемещаются между слоем одного реагента, растворителя и следующего реагента, и затем отталкиваются от стенки реактора и вновь перемещаются через отмеченные среды, но уже в противоположном направлении. Благодаря этому на их поверхности происходит образование нанослоёв, которые составляют стенки своеобразных капсул и изолируют находящееся в них вещество от окружающей среды. Как следует из анализа литературы, такой подход используется, в частности, для капсулирования ряда лекарственных препаратов.

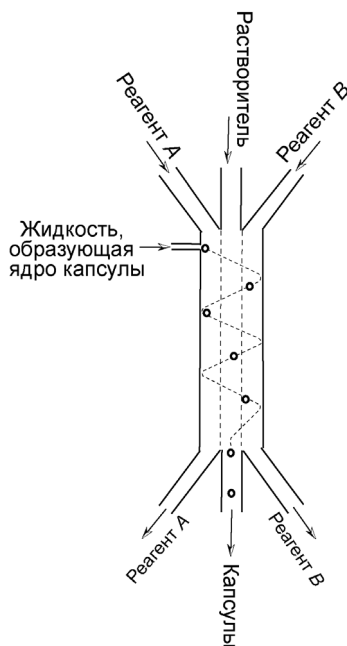


Рис. 1.27. Схема химического реактора синтеза нанослоёв полимера на поверхности капель минерального масла [40].

Как можно заметить из данного описания, многократная и попеременная обработка поверхности микрокапель происходит фактически в автоматизированном режиме без использования специальных электромеханических устройств и микропроцессора и со сравнительно высокой скоростью, и это является важной особенностью такого процесса. К недостатку, однако, следует отнести сравнительно низкую точность задания толщин слоёв на поверхности микрокапель, поскольку их многократная обработка реагентами контролируется только количеством проходов через их потоки, зависящим от избыточного давления подачи микрокапель в реактор. Но для достижения ряда практически важных свойств таких микрокапсул высокой точности задания толщин и не требуется.

Повысить скорость нанесения слоёв на поверхность плоских подложек можно, если использовать по аналогии с работой [41] и так как это показано на рис. 1.28 методику центрифугирования и подачу реагентов каплями в центр вращающейся подложки.

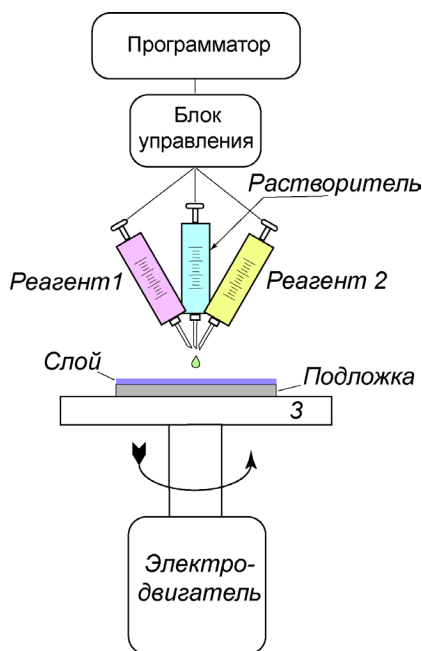


Рис. 1.28. Блок-схема автоматизированной установки для послойного синтеза покрытий с использованием методики центрифугирования. 1—образец, 2—дозаторы с блоком управления и программатором, 3—вращающийся диск, 4—электромотор.

С помощью этой методики синтез проводят следующим образом. На первом этапе подложку закрепляют в центре плоского диска и включают электромотор, который начинает вращать подложку со скоростью в несколько сотен или тысяч оборотов в минуту. Далее на поверхность подложки в её центр капают с помощью шприцевого дозатора одну или несколько капель реагента, который за счет центробежных сил равномерно растекается по поверхности подложки тонким слоем. В этом слое происходит реакция между активными химическими группами на поверхности подложки и ионами из раствора реагента. По истечении заданного времени выдерживания подложки под слоем раствора реагента на её поверхность также в центр наносят капли растворителя, которые растекаются по поверхности, и его избыток разбрызгивается вращающимся диском на стенки корпуса установки, благодаря чему происходит удаление этого избытка и продуктов реакции с поверхности подложки. Затем на поверхность по аналогичной методике наносят капли противореагента и вновь растворителя. Одна такая последовательность обработок составляет один цикл ИН, который далее многократно повторяют в соответствии с требуемой программой. Следует отметить, что подача капель реагентов и промывной жидкости происходит по программе, которая задается микропроцессору, причем, по сравнению с другими методиками синтеза время такого синтеза будет существенно меньше с учетом, в частности, отсутствия необходимости перемещения подложки между различными химическими ёмкостями.

Центробежные силы, возникающие при вращении раствора с реагентом, используют и в методике получения слоёв на поверхности подложки, расположенной внутри вращающегося реактора (рис. 1.29) [42]. Благодаря такой конструкции реактора улучшается перемешивание растворов реагентов, и это приводит к тому, что суммарное время синтеза слоёв удаётся уменьшить примерно в 5 раз.

К числу методик, которые обеспечивают наибольшую скорость нанесения слоёв при послойном синтезе, относится и методика с использованием операций распыления реагентов и промывных жидкостей на подложку в виде струи аэрозоля или, другими словами, спрея (рис. 1.30) [43]. При этом процессы распыления также управляются микропроцессором, который последовательно и многократно переключает электромагнитные клапаны, управляющие подачей реагентов. Сравнительно высокая скорость нанесения слоёв по этой методике также обеспечивается исключением из процесса синтеза стадий перемещения подложки между химическими емкостями с реагентами.

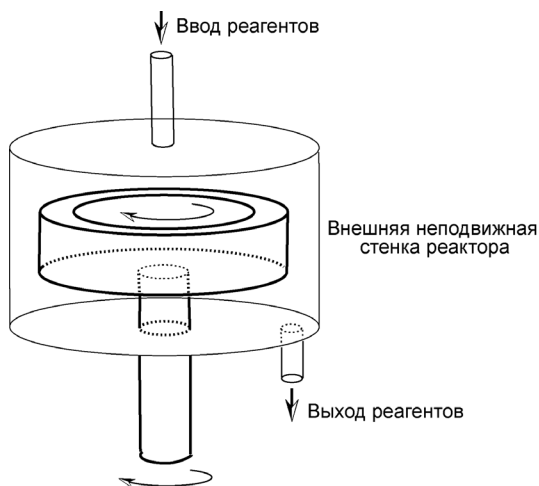


Рис. 1.29. Схема устройства химического реактора для послойного синтеза в процессе постадийной и многократной обработки подложки внутри вращающегося реактора.

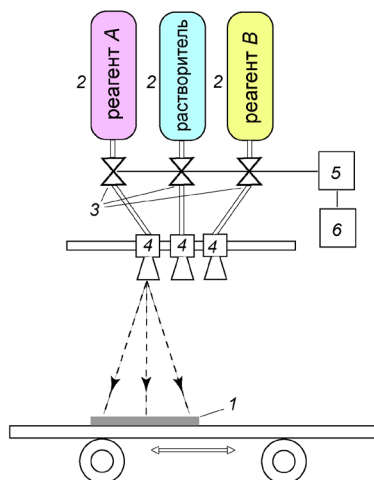


Рис. 1.30. Блок-схема автоматизированной установки для послойного синтеза покрытий с использованием методики распыления растворов реагентов. 1—подложка, 2—сосуды с реагентами и промывной жидкостью, 3—электромагнитные клапаны, 4—форсунки для распыления реагентов, 5—блок реле, 6—микропроцессор.

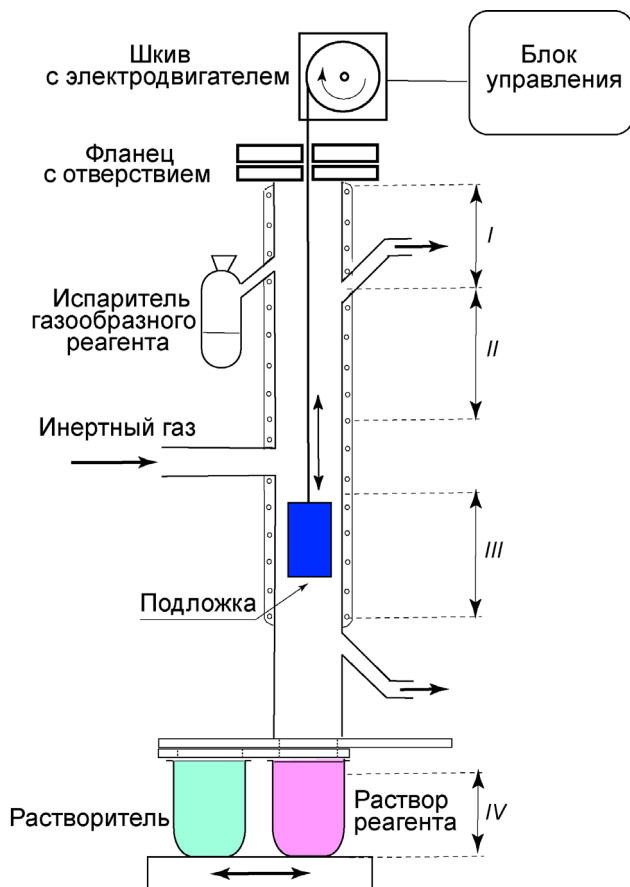


Рис. 1.31. Блок-схема автоматизированной установки для послойного синтеза нанослоёв методами ИМН и МКН. I – зона обработки подложки в реакторе газообразным реагентом, II – зона удаления газообразного реагента, III – зона высушивания подложки после обработки в жидком реагенте, IV – зона обработки жидким реагентом и удаления его избытка промывкой растворителем.

Другую важную группу автоматизированных установок составляют установки, в которых происходит последовательная и многократная обработка поверхности подложки по методике ИМН как растворами реагентов, так и газообразными реагентами. Пример одной из таких установок, выполненный в соответствии со схемами, впервые приведенными в [44, 45], показан на рис. 1.31. Данная установка состоит из

химического реактора с 4-мя зонами обработки подложки, между которыми происходит ее перемещение с помощью управляемого микропроцессором электромеханического привода. В первой зоне проводится обработка газообразным реагентом и его адсорбция на поверхности, далее, в зоне 2—удаление избытка газообразного реагента, в зоне 4—обработка раствором реагента и удаление его избытка промывкой растворителем, а в зоне 3—высушивание от избытка растворителя. Для того, чтобы в газовой фазе не происходило взаимодействие между парами растворителя и газообразного реагента, в область между зонами 2 и 3 подается поток сухого азота или аргона, создающий газодинамический затвор. В результате перемещения подложки между этими зонами, таким образом, осуществляется один цикл ИМН, и это приводит к образованию одного нанослоя конечного продукта, а многократное повторение таких циклов задает его толщину.

Список литературы к главе 1

1. В. Б. Алесковский, Химии надмолекулярных соединений, Изд. СПбГУ, Санкт-Петербург, 1996.
2. С. И. Кольцов, В. Б. Алесковский, Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза адсорбированного четырёххлористого титана // *Журн. физ. химии*, 1968, 42, 5, 1210.
3. А. А. Малыгин, А. А. Малков, Е. А. Соснов, Структурно-размерные эффекты и их применение в системах «ядро-оболочка», синтезированных методом молекулярного наслаивания // *Изв. РАН, Серия химическая*, 2017, 11, 1939.
4. J. J. Kirkland, Porous Thin-Layer Modified Glass Bead Supports for Gas Liquid Chromatography // *Analyt. Chem.*, 1965, 37, 12, 1458.
5. R. K. Iler, Multilayers of colloidal particles // *J. of Coll. and Interf. Sci.*, 1966, 21, 569.
6. Y. E. Nicolau, Method and filing device on a substrate with a thin layer of a compound having at least one cationic component and at least one anionic component // *Patent FR2569427*, 1986.
7. В. П. Толстой, Л. П. Богданова, Г. В. Митюкова, Способ синтеза двуокиси марганца // *Авт. свид. СССР* № 1386600, дата приор. 06.01. 1986, Бюлл. Изобр., 1988, 3, 114.
8. В. П. Толстой, Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // *Успехи химии*, 1993, 62, 3, 260.
9. G. Decher, J.–D. Hong, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, I. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, 46, 321.
10. В. П. Толстой, Новые маршруты синтеза по схеме «слой-за-слоем» нанокompозитов неорганических соединений // *ЖОХ*, 2009, 79, 12, 1952.
11. О. А. Иноземцева, Т. А. Колесникова, Д. А. Горин, Н. В. Швындина, В. Я. Шкловер, Функционализация поверхности дисперсной фазы прямой эмульсии наночастицами оксида цинка методом полиионной сборки // *Росс. Нанотехн.*, 2011, 6, 3–4, 61.
12. В. Б. Алесковский, Химико-информационный синтез. Начатки теории. Методы // Изд. СПбГУ, 1998.
13. C. H. L. Goodman, M. V. Pessa, Atomic layer epitaxy // *J. Appl. Phys.*, 1986, 60, R65.
14. S. M. George, Atomic layer deposition: An overview // *Chem. Rev.*, 2010, 110, 111.
15. V. P. Tolstoy, B. Altangerel, A new «fluoride» synthesis route for successive ionic layer deposition of the $Zn_xZr(OH)_yF_z \cdot nH_2O$ nanolayers // *Mater. Letters*,

2007, 1, 123.

16. Zhengcao Li, Shan Xiong, Guojing Wang, Zheng Xie, Zhengjun Zhang, Role of Ag_2S coupling on enhancing the visible-light-induced catalytic property of TiO_2 nanorod arrays // *Scientific Reports*, 2016, Article # 19754.
17. J. J. Richardson, M. Björnmalm, F. Caruso, Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms // *Science*, 2015, 348, 6233, 411.
18. В. Б. Алесковский, Химическая сборка материалов, *Вестник АН СССР*, 1975, 6, 48.
19. J. Litzenkirchen // *Encyclopedia of Surface and Colloid Sci.* NY.: Marcel Dekker Ink., 2002, 5028.
20. H. Tamura, R. Furuichi, Adsorption Affinity of Divalent Heavy Metal Ions for Metal Oxides Evaluated by Modeling with the Frumkin Isotherm // *J. Coll. Interf. Sci.*, 1997, 195, 241.
21. M. Kosmulski, Chemical Properties of Material Surfaces, CRC Press, 2001, 776 pp.
22. Sung Pil Hyun, Young Hwan Cho, Pil Soo Hahn, An electron paramagnetic resonance study of Cu(II) sorbed on quartz // *J. of Coll. and Int. Sci.*, 2003, 257, 179.
23. В. М. Цуканова, К. П. Тихомолова, Взаимодействия аква- и гидроксо-комплексов свинца (II) с поверхностью кварца в водных растворах с различными значениями pH // *Колл. журн.*, 1995, 57, 878.
24. К. П. Тихомолова, В. М. Цуканова, Специфическая адсорбция гидролизующихся катионов металлов на оксидах // *Журн. прикл. хим.*, 1997, 70, 353.
25. Sing-Foong Cheah, G. E. Brown, G. A. Parks, XAFS Spectroscopy Study of Cu (II) Sorption on Amorphous SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Effect of Substrate and Time on Sorption Complexes // *J. of Coll. and Int. Sci.*, 1998, 208, 110.
26. M. Kosmulski, Adsorption of trivalent cations on silica // *J. of Coll. and Int. Sci.*, 1999, 211, 410.
27. E. Osthols, A. Manceau, F. Farges, L. Charlet // *J. of Coll. and Int. Sci.*, 1997, 194, 10.
28. T.N.T. Phana, N. Louvard, S.-A. Bachiri, J. Persello, A. Foissy, Adsorption of zinc on colloidal silica, triple layer modelization and aggregation data // *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 244, 131.
29. A. Walcarius, J. Bessiere, In situ monitoring of copper(II) fixation on silica gel in aqueous ammonia by means of dielectric measurements and quantitative analysis of adsorbed species // *Anal. Chim. Acta.*, 1998, 361, 273.
30. <https://vminteq.lwr.kth.se/download>.
31. I. Puigdomenech, «HYDRA (Hydrochemical Equilibrium- Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs,» Royal Institute of Technology, Sweden. <http://www.ke-mi.kth.se/medusa>.

32. Б. Алтангэрэл, В.П. Толстой, Новый оксалатный «маршрут» синтеза методом ионного наслаивания нанослоев $Zn_xZr(OH)_y(C_2O_4)_z$. // Сб. трудов научно-практической конференции «Нанотехнологии-производству-2005» . Москва-Фрязино, 2005, 75.
33. В.П. Толстой, Б. Алтангэрэл, Гидролиз анионов ZrF_6^{2-} в растворах аммиака меди (II) и синтез методом ионного наслаивания нанослоев $Cu_xZr(OH)_yF_z$. // ЖОХ, 2006, 11, 1792.
34. Л. И. Кукло, Синтез двойных оксидов железа (III) и композитов на основе наночастиц магнетитат и маггемита методами ионного и ионно-коллоидного наслаивания, дис. к.х.н., СПбГУ, 2017.
35. F. Jackson, L. Berlouis, P. Rocabois, Layer-by-Layer Electrodeposition of Cadmium Telluride onto Silicon // *J. Cryst. Growth*, 1996, 159, 200.
36. M.E. Buck, D.M. Lynn, Reactive Layer-by-Layer Assembly of Suspended Thin Films and Semipermeable Membranes at Interfaces Created Between Aqueous and Organic Phases // *Adv. Mater.*, 2010, 22, 994.
37. K. Fujimoto, S. Fujita, B. Ding, S. Shiratori, Fabrication of Layer-by-Layer Self-Assembly Films Using Roll-to-Roll Process // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44, L126.
38. F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald, Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating // *Science*, 1998, 282, 1111.
39. A. Voigt, H. Lichtenfeld, G. B. Sukhorukov, H. Zastrow, E. Donath, H. Baumler, H. Möhwald, Membrane Filtration for Microencapsulation and Microcapsules Fabrication by Layer-by-Layer Polyelectrolyte Adsorption // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 4037.
40. C. Kantak, S. Beyer, L. Yobas, T. Bansal, D. Trau, A 'Microfluidic Pinball' for On-Chip Generation of Layer-by-Layer Polyelectrolyte Microcapsules. *Lab Chip*, 2011, 11, 1030.
41. V.E. Campbell, P.A. Chiarelli, S. Kaur, M.S. Johal, Coadsorption of a Polyanion and an Azobenzene Dye in Self-Assembled and Spin-Assembled Polyelectrolyte Multilayers // *Chem. Mater.*, 2005, 17, 186.
42. L. Ma, M. Cheng, G. Jia, Y. Wang, Q. An, X. Zeng, Z. Shen, Y. Zhang, F. Shi, Layer-by-Layer Self-Assembly under High Gravity Field // *Langmuir*, 2012, 28, 9849.
43. A. Izquierdo, S. Ono, J.-C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, Dipping Versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding up Layer-by-Layer Assembly // *Langmuir*, 2005, 21, 7558.
44. В.П. Толстой, С.Н. Грузинов, В.Б. Алесковский и др., Способ получения диэлектрических слоёв // *Авт. свид. СССР* № 1202457, дата приор. от 28.06.1984 г.
45. В.П. Толстой, Е.Ю. Егорова, В.Б. Алесковский и др., Способ получения монослоёв оксидов металлов // *Авт. свид. СССР* № 1591534, дата приор. от 20.06.1988 г.

Контрольные вопросы для самоподготовки.

1. Приведите несколько примеров реагентов, которые используют при синтезе методом ИКН.
2. Назовите последовательность обработок подложки реагентами при синтезе методом ИН.
3. Какие условия синтеза необходимо контролировать при получении слоёв методом ИН?
4. Как влияет значение pH водного раствора на степень адсорбции катионов на поверхности оксидов или гидроксидов металлов?
5. Как влияет значение pH водного раствора на степень адсорбции анионов на поверхности оксидов или гидроксидов металлов?
6. Приведите примеры реакций адсорбции катионов и анионов на поверхности оксидов или гидроксидов металлов. При каких условиях удастся достигнуть наибольшей необратимости таких реакций?
7. Приведите примеры химических реакций, протекающих на поверхности оксидов или гидроксидов металлов в водных растворах кислот и оснований, которые приводят к изменению знака её заряда.
8. Изложите алгоритм поиска оптимальных условий синтеза слоёв методом ИН.
9. Сколько типов автоматизированных установок синтеза методом ИН вы знаете?
10. Изложите особенности конструкций автоматизированных установок послойного синтеза, в которых используется операция центрифугирования.
11. Какой тип автоматизированных установок синтеза методом ИН обеспечивает наибольшую скорость роста слоёв?

Глава 2

Основные типы химических реакций, протекающих на поверхности подложки при синтезе методом ИН и их примеры

По нашему мнению, многочисленные химические реакции, в результате которых на поверхности подложек могут быть методом ИН получены нанослои широкого круга соединений, следует разделить как минимум на три большие группы с учетом основных особенностей химических превращений реагирующих адсорбированных катионов и анионов. Например, в одну из этих групп могут быть включены реакции между катионами и анионами, которые протекают без изменения степени их окисления, а во вторую — с изменением. Примеры подобных химических реакций рассмотрены соответственно в пп. 2.1 и 2.2. Третья группа реакций, изложенная в п. 2.3, представлена так называемыми «сопряженными» реакциями, при проведении которых наряду с окислительно-восстановительными взаимодействиями между одними ионами происходит также и адсорбция других ионов. В особую группу, на наш взгляд, следует выделить также химические реакции, которые наблюдаются при послойном синтезе с использованием растворов солей металлов и молекул газообразных веществ. Примеры подобных синтезов изложены в п. 2.4.

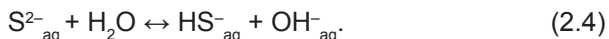
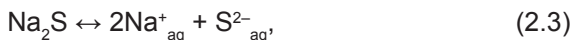
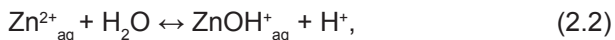
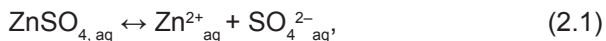
2.1. Синтез с участием растворов, содержащих ионы, которые взаимодействуют без изменения степени окисления

К числу соединений, которые можно синтезировать методом ИН в виде слоя на поверхности подложки, относятся в первую очередь соединения, имеющие наименьшие величины произведений растворимости (ПР) в области значений pH растворов, применяемых при синтезе. Среди них, прежде всего, следует отметить сульфиды и селениды переходных металлов, например CdS , CdSe , CuS и HgS , с ПР равными, соответственно, $7,9 \cdot 10^{-27}$, $1,6 \cdot 10^{-36}$, $6,3 \cdot 10^{-36}$ и $1,6 \cdot 10^{-52}$, гидратированные оксиды или гидроксиды металлов, в частности, $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с ПР равными $7,9 \cdot 10^{-55}$ и $4 \cdot 10^{-38}$, а также труднорастворимые полимеры, образованные ионами полиэлектролитов в катионной и анионной формах. Рассмотрим на конкретных примерах условия синтеза таких соединений более подробно.

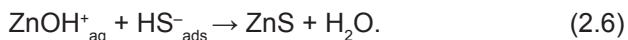
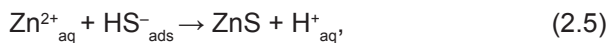
2.1.1. Синтез халькогенидов переходных металлов

Закономерности синтеза слоёв с участием растворов, содержащих катионы и анионы, которые при взаимодействии на поверхности не изменяют степени окисления и образуют труднорастворимое соединение, были последовательно рассмотрены в работах Я. Николау с сотрудниками [1,2] на примере синтеза слоёв ZnS и CdS. Было показано, что при синтезе этих слоёв на поверхности ITO (Indium Tin Oxide) максимальная скорость их роста, т.е. средняя величина прироста толщины слоя за один цикл ИН, наблюдалась при использовании 5 М растворов хлоридов цинка или кадмия и 2.8 М раствора Na₂S и составила 0,3 нм и 0,13 нм, что соответствует степеням заполнения монослоёв отмеченных соединений равным 0,7 и 0,2. При изучении реакций адсорбции ионов Zn²⁺, Cd²⁺ и HS⁻ были выполнены также измерения ζ-потенциалов поверхности отмеченных сульфидов в растворах реагентов с различными концентрациями и значениями pH. На экспериментальных зависимостях обнаружены три критических точки. При значениях pH, меньших 2,3 для ZnS и 1,8 для CdS, поверхность сульфида заряжена положительно за счет адсорбции протонов на атомах серы. При pH в более щелочном диапазоне, до 7,5 для ZnS и 10,0 для CdS, заряд может быть как отрицательным за счет ионизации брэнстедовских центров, так и положительным за счет адсорбции на них ионов Zn²⁺ и Cd²⁺ или ZnOH⁺. При pH > 9 для ZnS и pH > 11 для CdS поверхность заряжается отрицательно за счет адсорбции анионов OH⁻ раствора на поверхности Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂, которые образуются на поверхности подложки в столь щелочных растворах. С учетом этих результатов и данных по скорости роста слоёв в растворах реагентов с различными концентрациями были предложены следующие схемы химических реакций, протекающих при синтезе отмеченных слоев.

Как известно, при растворении солей ZnSO₄ и Na₂S в воде происходит диссоциация и гидролиз:



Как только подложка ZnS оказывается в растворе соли ZnSO₄, ионы Zn²⁺ и ZnOH⁺ вступают во взаимодействие с центрами адсорбции (в данном случае HS⁻_{ads}) с образованием «нового» нанослоя ZnS:

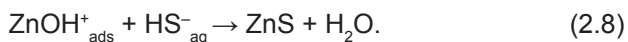
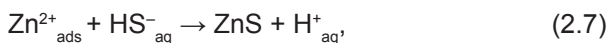


При этом к подложке присоединяется только то число ионов цинка, которое задается количеством адсорбционных центров на ее поверхности, т.е. количеством ионов $\text{HS}^{-}_{\text{ads}}$, а сам синтез протекает при условии $[\text{HS}^{-}_{\text{ads}}] \geq \text{PP}_{\text{ZnS}} \cdot K_1 \cdot [\text{H}^{+}] / [\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}]$,

где $\text{PP}_{\text{ZnS}} \approx 2 \cdot 10^{-22}$ – произведение растворимости ZnS , $K_1 \approx 1 \cdot 10^{-15}$ – константа протонирования ионов S^{2-} . В то же время, условием невыпадения осадка ZnS в объеме раствора является выполнение неравенства $[\text{HS}^{-}] < \text{PP}_{\text{ZnS}} \cdot K_1 \cdot [\text{H}^{+}] / [\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}]$, при котором произведение концентраций реагирующих ионов является меньшим, чем значение PP .

После образования на подложке слоя ZnS на его поверхности происходит сверхэквивалентная адсорбция катионов Zn^{2+} и ZnOH^{+} , и заряд поверхности становится положительным. При промывке такой подложки дистиллированной водой часть ионов цинка смывается с поверхности, однако вода изменяет значение pH на поверхности до значения примерно 7, и вследствие этого наблюдается гидролиз адсорбированных катионов цинка, который препятствует их десорбции.

При последующем погружении подложки в раствор Na_2S ионы S^{2-} и HS^{-} вступают на поверхности в реакцию, в результате которой также образуется новый нанослой ZnS :



Благодаря более высокой подвижности, анионы OH^{-} могут достичь поверхности раньше анионов серы и вступить во взаимодействие с катионами цинка с образованием слоя $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Однако из-за много большего, по сравнению с ZnS , значения произведения растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$, равного $1,2 \cdot 10^{-17}$, последний целиком переходит в ZnS , и положительный заряд поверхности исчезает. Слои ZnS образуются при выполнении условия $[\text{Zn}^{2+}_{\text{ads}}] \geq \text{PP}_{\text{ZnS}} \cdot K_1 \cdot [\text{H}^{+}] / [\text{HS}^{-}]$, а для устранения проблемы выпадения ZnS в объеме раствора необходимо выполнить условия $[\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}] < \text{PP}_{\text{ZnS}} \cdot K_1 \cdot [\text{H}^{+}] / [\text{HS}^{-}_{\text{aq}}]$.

Таким образом, при синтезе слоёв методом ИН на поверхности протекает несколько различных стадий адсорбции, гидролиза и диффузии ионов.

Однако при синтезе сульфидов других металлов с использованием раствора Na_2S , реакция взаимодействия слоя гидроксида металла на поверхности с анионами HS^- с образованием слоя сульфида металла может протекать не полностью. Дело в том, что даже при минимально необходимой для синтеза концентрации Na_2S на уровне 0,005 М значение pH его раствора лежит в щелочной области, и, как было показано в [3], для металлов со сравнительно низкими значениями ПР гидроксидов, например $\text{In}(\text{OH})_3$, в результате синтеза на поверхности образуется слой не сульфида In_2S_3 , а основного сульфида $\text{In}(\text{OH})\text{S}$. Поэтому в отмеченной работе было предложено проводить синтез с использованием не растворов Na_2S , а насыщенных водных растворов H_2S .

Как было установлено, многократное проведение циклов ИН с использованием растворов $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ и H_2S приводит к появлению на поверхности слоёв, характеризующихся спектрами пропускания в УФ и видимой областях с полосами поглощения в районе 300–550 нм (рис. 2.1 и 2.2).

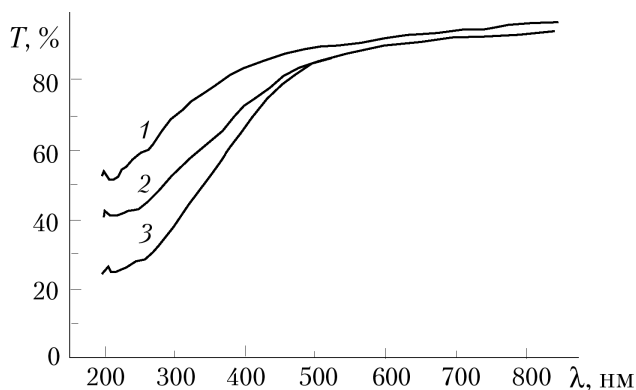


Рис. 2.1. Спектры пропускания нанослоев сульфида индия, синтезированных на поверхности плавленого кварца в результате 10 (1), 20 (2) и 30 (3) циклов ИН ($C_{\text{In}(\text{NO}_3)_3} = 0,005 \text{ М}$).

Из анализа этих рисунков можно заметить, что интенсивность таких полос увеличивается с возрастанием числа циклов ИН, а положение их низкочастотного «края» смещается в сторону длинных волн. Визуально с увеличением числа циклов ИН окраска образцов делается более интенсивной и изменяется от лимонно-желтой при $N = 1-3$ до темно-желтой ($N = 4-6$) и оранжевой ($N = 8-10$).

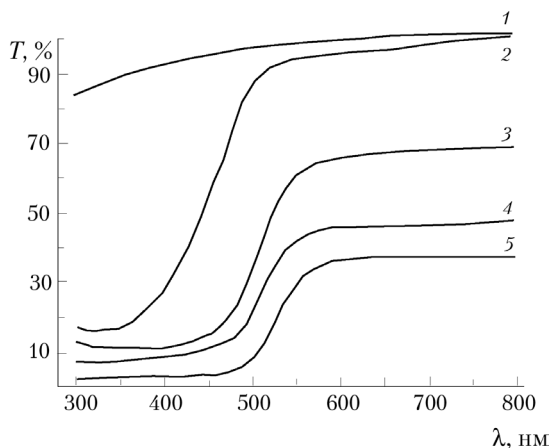


Рис. 2.2. Спектры ДО в УФ и видимой областях образцов силикагеля:

1—обработанного раствором $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ($C = 0,02 \text{ M}$) и промытого дистиллированной водой; 2—образца 1, обработанного водным раствором H_2S и промытого дистиллированной водой; 3—с нанослоем сульфида индия, синтезированным в результате 4 циклов ИН; 4—с нанослоем сульфида индия, синтезированным в результате 8 циклов ИН; 5—с нанослоем сульфида индия, синтезированным в результате 10 циклов ИН.

Для определения количества адсорбированных после первого цикла ИН катионов $\text{In}(\text{III})$ Л. Б. Гулиной [4] был выполнен методом комплексонометрии химический анализ. Подложкой служили образцы силикагеля КСКГ с удельной поверхностью $270 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные результаты приведены на рис. 2.3, из которого следует, что степень заполнения поверхности силикагеля существенно возрастает с ростом концентрации соли In^{3+} примерно до $0,02 \text{ M}$ и далее незначительно изменяется в диапазоне концентраций $0,02\text{--}0,12 \text{ M}$. В этой связи в качестве оптимальной при синтезе была выбрана концентрация раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, равная $0,02 \text{ M}$, поскольку именно при такой концентрации наблюдается относительно высокая концентрация катионов In^{3+} на поверхности при минимальной концентрации раствора его соли. Последнее условие имеет существенное значение при многократном выполнении циклов ИН, при проведении которых, как следует из основных положений метода, необходимо после каждой обработки поверхности растворами реагентов осуществлять удаление с поверхности их избытка.

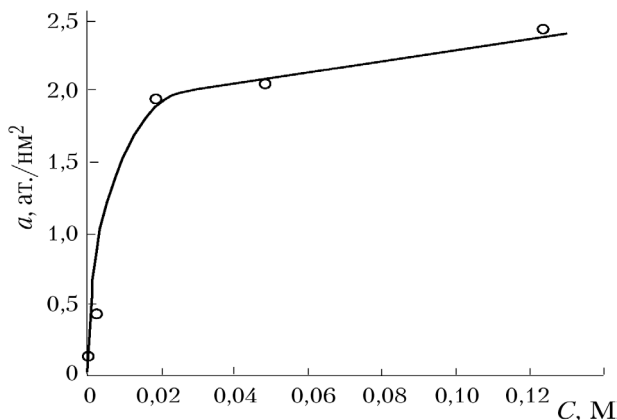


Рис. 2.3. Изменение количества ионов In(III) , приходящихся на единицу поверхности силикагеля в зависимости от концентрации раствора $\text{In(NO}_3)_3$ ($t_{\text{адс}} = 1$ ч.).

Характерно, что содержание In(III) на поверхности после адсорбции его катионов в течение 1 часа из 0,02 М раствора $\text{In(NO}_3)_3$ и удаления избытка соли промывкой водой оказалось равным $2,0 \pm 0,05$ ат./нм², что с учетом концентрации OH групп на поверхности силикагеля равной 4,5 ат./нм², дает соотношение In/OH равное 0,44, и это указывает на сравнительно высокую степень заполнения поверхности.

Кроме изучения влияния на степень адсорбции катионов индия концентрации растворов его солей, изучалось также влияние и pH таких растворов. Для изменения pH к раствору $\text{In(NO}_3)_3$ добавляли различное количество 3 М раствора ацетата натрия. Было замечено, что при повышении pH на одну единицу по сравнению с равновесным количество адсорбированных катионов In(III) возрастает примерно на 0,2 ат./нм².

Изложенный экспериментальный материал, таким образом, является доказательством возможности синтеза методом ИН нанослоев In_2S_3 с толщиной, задаваемой числом циклов наслаивания.

Однотипные результаты по синтезу методом ИН слоёв других труднорастворимых сульфидов, селенидов, иодидов и роданидов металлов приведены в таблице 2.1. Следует отметить, что при синтезе селенидов металлов в качестве одного из реагентов используют, как правило, растворы Na_2SeSO_3 , а не Na_2Se , по-видимому, из-за их меньшей токсичности.

Таблица 2.1. Условия синтеза методом ИН и некоторые характеристики халькогенидов ряда переходных металлов.

Слой	Подл.	Реагенты	Примечания	С-ка
Ag ₂ S	SnO ₂ на стекле	0,05 М р-р AgNO ₃ и 0,4 М р-р тиомочев. (рН » 6)	$t_{обр} = 10\text{--}12$ сек., $\Delta d_1 = 14$ нм	5
CuS	Слой ИТО или CdS	0,00625–0,05 М Cu(CH ₃ COO) ₂ с рН = 5,3–5,7 и 0,003–0,025 М Na ₂ S с рН 11,0–12,0	$t_{обр} = 20$ сек., $t_{отм} = 75\text{--}120$ сек. На подложке с подслоем CdS слой CuS поликрист.	6
CuS	стекло, Si<111>	0,1 М р-р CuSO ₄ с рН»10 и 0,1 М р-р тиомочев. с рН»6	На стекле слой CuS аморфн., на Si–поликристалл.	7
HgS	Кварц. стекло	водн. 0,01 М р-ры Hg(NO ₃) ₂ и Na ₂ S	$t_{обр} = 30$ сек., $t_{отм} = 30$ сек.	4
PbS	Ge<111>	0,01–1,0 М р-р Pb(NO ₃) ₂ и 0,1 М р-р Na ₂ S	$t_{обр} = 40$ сек., $t_{отм} = 10$ сек. Слой явл. монокрист.	8
PbS	Si, стекло	0,2 М PbAc ₂ с добавкой триэтанолamina (рН = 7,7) и 0,4 М тиаоацетамид (рН= 4,6)	$t_{обр} = 20$ сек., $t_{отм} = 70$ сек., $\Delta d_1 = 0,08\text{--}0,12$ нм. Слои поликристалл. с куб. стр.	9
PbSe	Si, стекло	0,2 М PbAc ₂ с добавкой триэтанолamina (рН = 7,7) и Na ₂ SeSO ₃	$t_{обр} = 20$ сек., $t_{отм} = 70$ сек., $Dd_1 = 0,18$ нм. Слой поликрист.	10
CdSe	стекло	0,2 М р-р CdSO ₄ и винной кислоты с рН » 3 и 0,1 М р-р Na ₂ SeSO ₃ с рН » 10,5	$t_{обр} = 30$ сек., $t_{отм} = 50$ сек., $\Delta d_1 = 8$ нм. Слой аморфный	11
In ₂ S ₃	Кварц. стекло	0,01 М р-р In(NO ₃) ₃ и водный раств. H ₂ S	$t_{обр} = 30$ сек., $t_{отм} = 30$ сек.	4
In ₂ S ₃	ИТО	0,1 М р-р In(OAc) ₃ и 0,05 М р-р Na ₂ S ₂ O ₃	$t_{обр} = 40$ сек., $t_{отм} = 40$ сек., Крист. кубич. ст-ры	12
Sb ₂ Se ₃	TiO ₂ -SnO ₂ -F	0,1 М спирт. р-р SbCl ₃ и 0,18 М Na ₂ Se	Наночаст. с орторомб. структ.	13
As ₂ S ₃	стекло и Si <111>	0,1 М раствор As ₂ O ₃ в HCl с доб. EDTA (рН =1) и раствор Na ₂ S ₂ O ₃ с концентрацией 0,1 М и рН 6.	$t_{обр} = 15$ сек., $t_{отм} = 10$ сек., $t = 80$ °С. Слой на Si поликрист.	14
Bi ₂ S ₃	кварцевое стекло	0,01 М Bi(NO ₃) ₃ и р-р Na ₂ S (рН » 8,5)	$t_{обр} = 30$ сек., $t_{отм} = 30$ сек.	15
Bi ₂ Se ₃	стекло со слоем SnO ₂	0,01 М Bi(NO ₃) ₃ с доб. триэтанолamina (рН = 8) и 0,01 М р-р Na ₂ SSeO ₃ (рН = 8,5)	$t_{обр} = 30$ сек., $t_{отм} = 40$ сек. Слои поликрист. с гексагон. стр.	16

Наряду с сульфидами, в состав которых входят катионы одного металла, методом ИН могут быть получены и многокомпонентные сульфиды, и, как вариант, для этого при синтезе могут быть использованы растворы смеси солей таких металлов. Но существует и другой подход, основанный на использовании в качестве реагентов растворов тиосолей, например, как показано в работе [17] тиосоли SbS_4^{3-} . Такие анионы тиосолей могут также вступать в реакции с катионами ряда переходных металлов с образованием труднорастворимых соединений, в частности, с катионами Ag^+ , и образовывать на поверхности слои, в состав которых входят как Ag, так и Sb и S. Действительно, после обработки силикагеля с адсорбированными ионами серебра в растворе Na_3SbS_4 и удаления его избытка промывкой водой последний окрашивается в коричневый цвет, а спектр диффузного отражения (ДО) данного образца характеризуется полосой поглощения в области 300–600 нм (рис. 2.4).

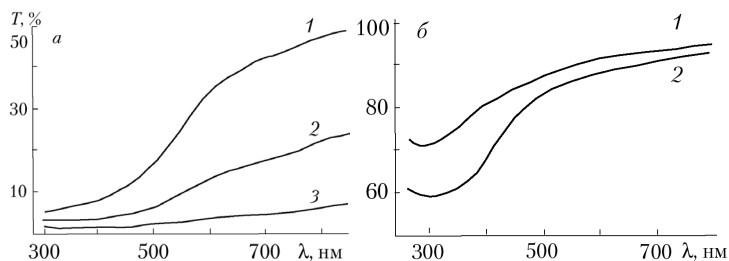


Рис. 2.4. а – спектры ДО образцов силикагеля с Ag-Sb-S-содержащим нанослоем, синтезированным в результате 1 (1), 3 (2) и 5 (3) циклов ИН; б – спектры пропускания в УФ и видимой областях Ag-Sb-S-содержащих нанослоёв, синтезированных на поверхности плавленого кварца в результате 20 (1) и 40 (2) циклов ИН ($C_{\text{AgNO}_3} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{Na}_3\text{SbS}_4} = 0,01 \text{ M}$).

При многократном повторении циклов ИН образуется слой, интенсивность окраски которого меняется от темно-коричневой, при $N=4$ до черной с сильным блеском, при $N=5-10$. В спектре ДО также наблюдаются существенные изменения, так с увеличением числа циклов ИН интенсивность полосы в области 300–600 нм возрастает и для образца, полученного в результате 5–10 циклов, в УФ и видимой области можно наблюдать практически сплошное поглощение. Изучение кинетики роста Ag-Sb-S-содержащих нанослоёв на поверхности плавленого кварца было проведено методом оптической спектроскопии пропускания в видимой области спектра. Из зависимости оптической

плотности от концентрации раствора соли серебра, измеренной на длине волны света 400 нм, для образцов, полученных после 10 циклов ИН, было установлено, что при росте концентрации раствора соли серебра от 0,0005 М до 0,01 М наблюдается её существенное увеличение, а повышение концентрации более значения 0,01 М фактически уже не приводит к изменению. Это, безусловно, указывает на образование соединения в слое ионов, адсорбированных на поверхности подложки, а не в объеме раствора.

Приведенные экспериментальные данные, таким образом, указывают на возможность синтеза методом ИН слоёв многокомпонентных сульфидов металлов с использованием растворов тиосолей.

2.1.2. Синтез гидратированных оксидов переходных металлов с использованием растворов, содержащих гидроксокомплексы металлов и анионы полиоксометаллатов (на примере $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Как известно, при растворении солей переходных металлов в воде наблюдается их гидролиз с образованием аква- и гидроксокомплексов. Подобные комплексы ряда металлов могут образовывать труднорастворимые соединения с широким кругом оксоанионов, в том числе полиоксометаллатов. Рассмотрим особенности такого синтеза на примере получения на поверхности кремнезема слоёв $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

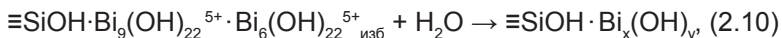
При синтезе данных слоёв в работе [18] использовали водные растворы BiOClO_4 и NaVO_3 с концентрациями 0,01 М. Анализ равновесий в этих растворах показал, что в растворе BiOClO_4 при pH, равном 3,0, катионы висмута существуют, в основном, в виде $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$, а ванадат анионы при pH в диапазонах 2,0–3,0, 3,0–6,0 и 6,0–8,0, соответственно, в виде VO_2^+ и $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$ и $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$. Это приводит к тому, что в результате синтеза с их использованием образуются слои с различным соотношением атомных концентраций висмута и ванадия. Как установлено, при использовании раствора NaVO_3 с pH равным 2,0 на поверхности образуется слой с соотношением концентраций этих металлов равным соответственно 1,0:0,8, раствора с pH $\approx 3,0$ –1,0:1,0, и 6,0 или 8,0–1,0:0,3.

Протекающие на поверхности подложки при синтезе реакции могут быть в первом приближении представлены следующими схемами. На первой стадии при обработке подложке в растворе соли висмута

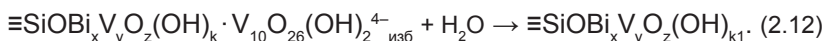
происходит адсорбция полиоксокатионов висмута (2.9):



Далее в процессе удаления избытка таких катионов промывкой водой часть катионов висмута смывается с поверхности (стадия 2.10) и создается слой, который является адсорбентом ванадат-анионов на стадии обработки в растворе NaVO_3 (2.11) (на последней схеме показан вариант обработки в растворе, имеющем pH, равный 3,0):



В свою очередь, после промывки водой на поверхности остаются адсорбированные ванадат-анионы, которые задают отрицательный знак заряда поверхности и являются центрами адсорбции положительно заряженных полиоксокатионов висмута на втором и каждом последующем циклах ИН;



При синтезе с использованием раствора NaVO_3 с pH = 2,0, соотношение концентраций отмеченных элементов в синтезированном слое является меньшим единицы, а именно, как уже отмечалось, равняется 0,8, и это происходит, видимо, вследствие того, что концентрация полианионов $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$ в растворе при этом значении pH понижена из-за частичного присутствия в растворе катионов VO_2^+ . При объяснении наблюдаемых на поверхности реакций при использовании растворов с pH 6,0–8,0, по-видимому, следует также учитывать и участие в реакциях гидроксидов OH^- из данных растворов. В частности, можно предположить, что пониженная относительная концентрация атомов ванадия в слое может быть связана с частичной адсорбцией на поверхности ионов OH^- .

Синтезированные в результате 40 циклов ИН и высушенные на воздухе Bi-V-O-содержащие образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции. Оказалось, что они являются рентгеноаморфными, но в дифрактограмме образца, синтезированного с использованием раствора NaVO_3 (pH = 3,0) можно выделить на фоне аморфного гало ряд пиков, характерных для кристаллов BiVO_4 с тетрагональной кристаллической структурой. При прогреве на воздухе при температурах 100–500 °C интенсивность данных пиков возрастает, дифрактограмма характеризуется интенсивными пиками BiVO_4 (рис. 2.5) и, кроме того, рядом слабых пиков Bi_2O_3 .

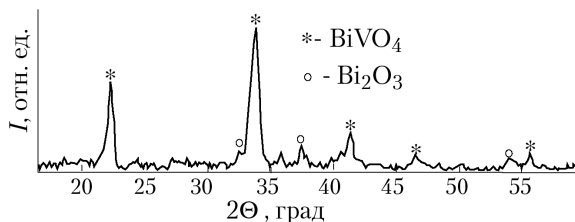


Рис. 2.5. Рентгеновская дифрактограмма слоя $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния, полученного в результате 40 циклов ИН с использованием растворов BiOClO_4 и NaVO_3 ($C_{\text{BiOClO}_4} = 0,01\text{M}$, $C_{\text{NaVO}_3} = 0,01\text{M}$, $\text{pH}_{\text{BiOClO}_4} = 3,0$, $\text{pH}_{\text{NaVO}_3} = 3,0$) и прогретого на воздухе при $t = 350^\circ\text{C}$.

Эти результаты нашли подтверждение и в ИК-Фурье спектрах слоёв, синтезированных на поверхности кремния (рис. 2.6). Спектр непрогретого образца характеризуется полосами поглощения 904 , 729 , 611 см^{-1} , относящимися к валентным колебаниям связей V-O в ванадат-ионе, 410 см^{-1} —связей Bi-O и полосой 1108 см^{-1} , обусловленной, вероятнее всего, поглощением слоем SiO_2 на поверхности подложки-кремния. После прогрева при 200°C наблюдается уменьшение полуширины наиболее интенсивной полосы поглощения с максимумом при 729 см^{-1} и смещение ее максимума на 40 см^{-1} в низкочастотную сторону. Наряду с этим следует также отметить уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 410 см^{-1} . По нашему мнению, данные изменения свидетельствуют об эффекте более полной кристаллизации BiVO_4 . Морфологию данного слоя можно оценить из микрофотографии, полученной методом СЭМ, приведенной на рис. 2.7. На этом рисунке можно наблюдать сплошной слой BiVO_4 , имеющий неявно выраженное глобулярное строение.

Как уже отмечалось, соотношение атомных концентраций висмута и ванадия в полученном слое для образцов, полученных из растворов NaVO_3 с $\text{pH } 3,0$, оказалось равным $1:1$. Однако при интерпретации данного результата следует учитывать то, что в синтезированном слое, согласно данным рентгенографии, атомы Bi и V находятся в составе соединения со взаимным чередованием атомов, отличным от чередования в полимерных катионном и анионном комплексах, адсорбированных на поверхности. В качестве объяснения наблюдаемого эффекта следует предположить, что состав адсорбированных, как катионного, так и анионного комплексов после отмывки от избытка реагента водой и последующей обработки раствором противоиона

существенно изменяется и при многократном повторении циклов ИН приближается к наиболее энергетически выгодному, соответствующему отмеченной кристаллической структуре.

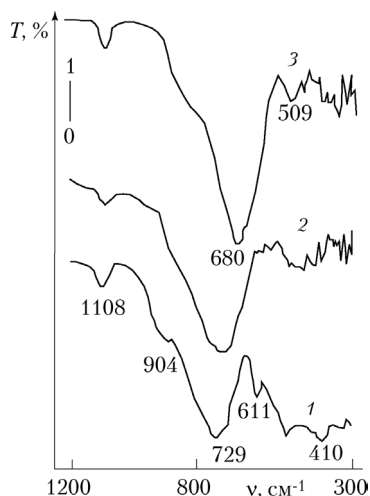


Рис. 2.6. ИК-Фурье спектры нанослоёв $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния. 1—исх., 2 и 3—прогретых на воздухе при температурах 200 и 500 °С соответственно. $\text{pH}_{\text{NaVO}_3} = 3,0$. $N = 40$.

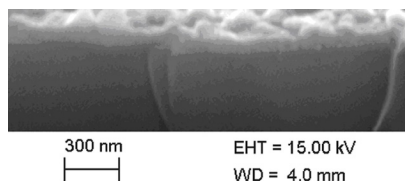


Рис. 2.7. Изображение, полученное методом СЭМ при угле обзора равном 50°, скола образца кремния со слоем $\text{BiVO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированным в результате 40 циклов ИН.

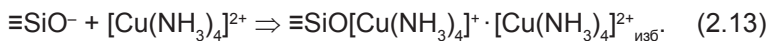
Подводя итог изложению темы синтеза методом ИН слоёв с использованием водных растворов солей, содержащих катионы аква- и гидроксокомплексов переходных металлов и анионы полиоксометаллатов, следует отметить, что возможное число таких слоёв представляется довольно значительным с учетом многообразия растворимых в воде соединений полиоксометаллатов, включающих кроме ванадия многочисленные полиоксосоединения вольфрама, молибдена, ниобия и др.

2.1.3. Синтез гидроксофторидов металлов с использованием растворов солей, содержащих фторидные комплексы металлов (на примере $\text{Cu}_{0,8}\text{Hf}(\text{OH})_x\text{F}_{0,4}$)

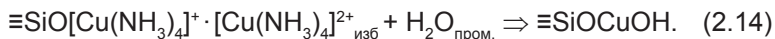
Если в качестве реагентов при ИН использовать водные растворы солей, содержащие аква- и гидроксокомплексы многозарядных металлов, то при синтезе слоёв многих соединений может возникнуть проблема, связанная с относительно низкими, кислотными значениями pH таких растворов, возникающими из-за сравнительно сильного гидролиза этих солей. Это приводит при обработке подложки в данном растворе на каждом последующем цикле ИН к растворению слоя, синтезированного после предшествующего цикла ИН. Поэтому в работах [19,20] было предложено в качестве реагентов вместо растворов солей, содержащих аква- и гидроксокомплексы металлов, использовать растворы, которые содержат, например, фторидные комплексы данных металлов, имеющие, как правило, при равных концентрациях равновесные значения pH, лежащие на несколько единиц в более щелочной области. В качестве примеров таких солей можно привести Na_2TiF_6 , K_2ZrF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$.

Следует только учитывать, что эти комплексы в водном растворе, как правило, несут отрицательный заряд и, таким образом, могут выполнять при ИН только роль анионов. Поэтому, в процессе такого синтеза, для воспроизводимого роста слоя необходимо на каждом цикле ИН дополнительно проводить обработку подложки в растворе катион-содержащего реагента. С другой стороны, данные комплексы в щелочной области вступают в реакции гидролиза и могут образовывать труднорастворимые оксисоединения и это открывает новые возможности для их синтеза. Например, существует возможность гидролиза таких комплексов в слабощелочных, например, аммиачных растворах катионов ряда двухзарядных металлов, в частности меди (II), которые на каждом цикле ИН могут, в свою очередь, входить в состав растущего слоя.

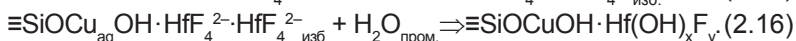
Далее в настоящем параграфе рассмотрим вариант синтеза слоёв с участием водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, имеющих, соответственно, значения pH равновесное (равное примерно 3,0) и 9,5, при этом последнее из них задавалось прибавлением раствора NH_4OH . При таком синтезе на первой стадии подложку кремнезема обрабатывали раствором $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, и на ее поверхности проходила следующая реакция:



Затем избыток соли удаляли промывкой в воде, и это приводило к образованию на поверхности $-\text{CuOH}$ групп, которые могут проявлять адсорбционные свойства по отношению к анионам HfF_6^{2-} на втором цикле ИН:



Далее на стадии обработки в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ (2.15) отрицательно заряженные анионы HfF_6^{2-} адсорбируются на поверхности, и на стадии удаления избытка этого раствора промывкой водой (2.16) их избыток удаляется с поверхности и часть фтора в координационной сфере гафния замещается на гидроксилы:



На втором цикле ИН при погружении подложки в слабощелочной раствор происходят как дальнейшие реакции гидролиза связей Hf-F , так и адсорбция комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ на поверхности. Как показали исследования в результате многократного проведения циклов ИН на поверхности формируется слой состава $\text{Cu}_{0,8}\text{Hf}(\text{OH})_x\text{F}_{0,4}$ с толщиной, возрастающей симбатно числу циклов ИН (рис. 2.8). Исследование данного слоя методом СЭМ (рис. 2.9) позволило сделать вывод, что слой имеет частично глобулярное строение с размером глобул в диапазоне от 0,1 до 0,5 мкм и, кроме того, содержит отдельные микротрещины, которые, вероятно, образуются при его высыхании.

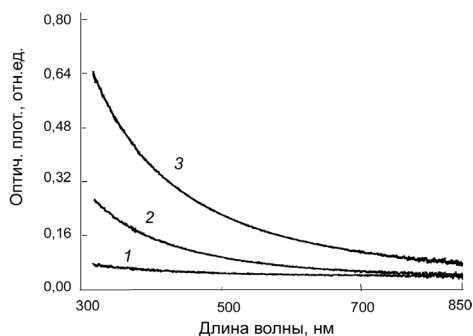


Рис. 2.8. Спектры пропускания в УФ и видимой областях Cu-Hf-O -содержащих нанослоев, синтезированных на поверхности плавленного кварца в результате 7 (1), 15 (2) и 25 (3) циклов ИН.

($C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2} = 0,01 \text{ M}$, $C_{(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6} = 0,001 \text{ M}$).

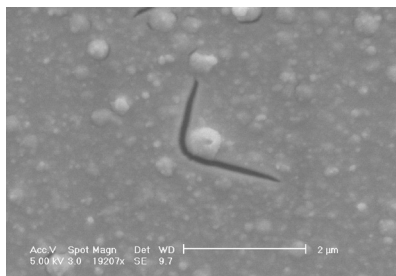


Рис. 2.9. Изображение поверхности слоя $\text{Cu}_{0.8}\text{Hf(OH)}_x\text{F}_{0.4}$, полученное методом СЭМ. Слой синтезирован в результате 25 циклов ИН, с использованием растворов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,01\text{M}$) и $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ ($C = 0,001\text{ M}$).

Не вызывает сомнения, что по аналогии с изложенным способом могут быть синтезированы слои и других соединений, в частности, с использованием фторидных комплексов других металлов, например ZrF_6^{2-} , TiF_6^{2-} и др., а также оксалатных и других комплексов многозарядных катионов переходных металлов, которые имеют в водных растворах более высокие равновесные значения pH, чем их аква- и гидросокомплексы.

2.1.4. Синтез полимеров с использованием растворов полиэлектролитов

Впервые послойный синтез полимера на поверхности твердого тела выполнили, по-видимому, Я. Николау и сотр. [21, 22]. Они использовали растворы пиррола или анилина в эфире, 3-метилтиофена в хлористом метиле и окислитель – раствор FeCl_3 в CH_3OH или CH_3CN . При последовательной и многократной обработке подложки данными реагентами в результате адсорбции молекул органических веществ и их окисления на поверхности происходило образование слоя соответствующего полимера. Но по своей сути это была реакция МН.

Существенный шаг вперед при прецизионном синтезе слоёв органических соединений сделали Г. Дичер и Дж. Хонг [23–25]. Они предложили использовать в качестве реагентов водные растворы полиэлектролитов, причем как в катионной, так и в анионной формах. К числу таких полиэлектролитов относят, например, поли(этиленимин) (PEI) с молекулярным весом 20000–750000, содержащий $-\text{NH}_2$ группы и образующий в растворе катионы, и поли(стиролсульфонат) (PSS)

натрия с молекулярным весом 70000–500000, содержащий $-SO_3^-$ группы, образующий в растворе при диссоциации анионы. При помещении в раствор подложки с зарядом поверхности, противоположным растворенным молекулам полиэлектролита, происходит его адсорбция. Далее в процессе синтеза подложку извлекают из раствора, промывают водой и помещают в раствор полиэлектролита с противоположным зарядом молекул, выдерживают в нем, извлекают и вновь промывают водой. В соответствии с общей методикой ИН для достижения большей толщины слоя данную последовательность обработок повторяют, при этом, после каждого цикла (или нескольких циклов) проводят высушивание образца, которое необходимо для того, чтобы удалить из слоя часть молекул воды и увеличить «адгезию» длинноцепочечных молекул полиэлектролита между собой и подложкой.

Описанный способ синтеза получил сравнительно широкое распространение, в частности, его использовали в своих работах Ю. Львов [26], Н. Котов [27], Ф. Карузо [28] и др. К настоящему времени при подобном синтезе изучено применение в качестве полиэлектролитов в катионной форме PDDA (поли-диаллилдиметиламмоний хлорид, $M_b = 20000-200000$), PVS (поливинил сульфат, $M_b = 170000$), PAH (полиаллиламин гидрохлорид, $M_b = 8000-15000$), PLL (поли- L-лизин) и PDL (поли- D-лизин, $M_b = 30000-70000$), TMPyP (5,10,15,20(4-N-метилпиридил)порфин тетра(*p*-толуолсульфонат), PAMAM (полиамидоамин), VDAC, PVBC (поливинилбензил хлорид) и других соединений.

Среди анионных полиэлектролитов можно отметить HA (гуалуроновая кислота), PGA (поли-L-глутаминовая кислота, $M_b = 50000-100000$), PAA (полиакриловая кислота, $M_b = 90000$), PMA (полиметакриловая кислота, $M_b = 100000$), ДНК, PANBUS (поли-анилин-N-бутилсульфонат, $M_b = 3500$) альбумин, гепарин и др.

С использованием подобных катионных и анионных полиэлектролитов были получены слои полимеров PDDA/PSS, PDL/PEI, PVS/PAH, PLL/HA, PSS/PAH, гепарин/PAH, PAA/PAH и др. Эти слои образуются как результат взаимодействия на поверхности подложки ионов полиэлектролитов с образованием водородных, донорно-акцепторных, ионных, π - π и др. связей, а также связей типа «гость-хозяин» рис. 2.10).

Если подобные синтезы проводить с участием растворов полиэлектролита и растворов солей металлов, содержащих катионы или анионы, дающие с молекулами полиэлектролитов труднорастворимые соединения, то удастся синтезировать слои так называемых гибридных (органических и неорганических) соединений. Наиболее значимые

работы по синтезу таких слоев выполнены для слоев, содержащих макромолекулы полиэлектролитов в катионной форме и анионы гетерополикислот (ГПК). Использование полиэлектролитов позволяет преодолеть проблемы, возникающие при синтезе методом ИН слоев ГПК и заключающиеся в том, что анион ГПК является высоко «насыщенным» и фактически не имеет функциональных групп, с участием которых, как правило, происходят реакции хемосорбции. Оказалось, что именно макромолекулы полиэлектролитов могут выступать в качестве своеобразного переходного соединения, которое «склеивает» анионы ГПК между собой. Примерами таких синтезов могут являться работы, посвященные синтезу слоев, содержащих РАН и $[\text{Eu}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{17-}$ или $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$, РАН и $[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{15-}$, PEI и $[\text{Eu}(\text{SiW}_{10}\text{VO}_{39})_2]^{15-}$, poly(4-vinylpyridine) и $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$, PEI и $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ и др.

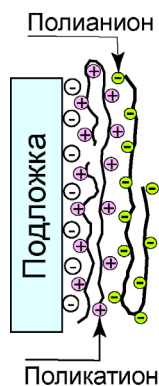


Рис. 2.10. Схема строения слоя полимера, синтезированного на отрицательно заряженной подложке в результате ее обработки по методике ИН в растворах полиэлектролитов, содержащих поликатионы (например РАН) и полианионы (PSS).

С другой стороны, некоторые полиэлектролиты в анионной форме могут образовывать труднорастворимые соединения с рядом катионов металлов и в процессе синтеза методом ИН слои например, состава PSS-Tb³⁺, PSS-Y³⁺, а также PSS-Gd³⁺(Eu³⁺ или Nd³⁺) и т.д.

Более подробное описание особенностей реакций с использованием растворов полиэлектролитов можно найти в коллективной монографии [29] и обзорах, например [30]. При этом следует отметить, что тематика синтеза подобных соединений, вследствие их большого практического применения привлекает пристальное внимание и по

этой теме в настоящее время публикуется несколько сотен статей в год. Часть примеров использования данных слоёв для решения практически важных задач рассмотрена в разделе 3.3 настоящего учебного пособия.

2.2. Синтез с участием растворов, содержащих ионы, которые при взаимодействии вступают в окислительно-восстановительные реакции

Как отмечено в п. 1.3, при синтезе методом ИН необходимо выбирать такие условия обработки подложки реагентами, при которых реакции адсорбции ионов являются необратимыми. Анализ условий синтеза слоёв соединений ряда переходных металлов, имеющих несколько степеней окисления, указывает на то, что такая необратимая адсорбция может быть достигнута при использовании в процессе синтеза окислительно-восстановительных реакций в слое адсорбированных как катионов, так и анионов, входящих после завершения таких реакций в состав растущего слоя. Далее по тексту рассмотрим примеры подобных синтезов.

2.2.1. Синтез с участием реакций окисления адсорбированных катионов (на примере $\text{CeO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

При выборе условий синтеза методом ИН слоёв оксидов или оксигидроксидов металлов важное значение имеет положение по шкале значений pH точки начала осаждения данных соединений в водных растворах их солей. Эти значения могут быть определены из анализа расчетных зависимостей содержания различных форм гидроксокомплексов в растворах таких солей от величины pH. Примеры подобных зависимостей для растворов солей церия (III) и (VI), полученные путем вычисления по программе Hydra-Medusa показаны на рис. 2.11.

При сравнении этих рисунков можно заметить, что катионы Ce(III) существуют в растворах до pH примерно 7,3, а при больших значениях наблюдается образование труднорастворимого гидроксида, который выпадает в осадок. В то же время, катионы Ce^{4+} существуют только в сильноокислых растворах при pH менее 1,0. С учетом этих значений можно предположить, что если в качестве одного из реагентов использовать соль Ce^{3+} и после ее адсорбции на подложке проводить

окисление $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, то на поверхности будет проходить образование труднорастворимого гидратированного оксида $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который не будет растворяться в избытке соли Ce^{3+} на втором и каждом последующем цикле ИН.

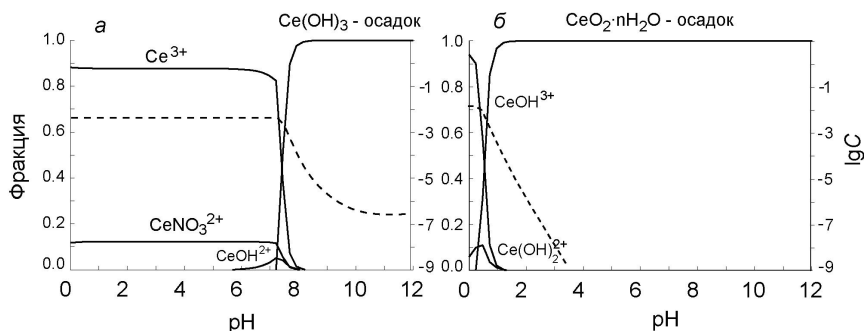
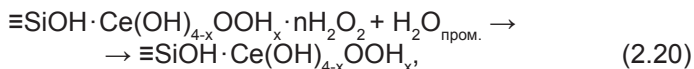
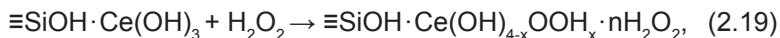
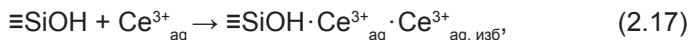


Рис. 2.11. Изменение расчётных значений молярных долей различных форм соединений в растворах солей Ce^{3+} (а) и Ce^{4+} (б) и логарифма растворимости ($\lg C$) гидроксида $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и гидратированного оксида $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от значения pH.

$C_{\text{CeCl}_3} = 0,01\text{M}$. Изменение $\lg C$ показано пунктирной линией.

В работах [31,32] при синтезе нанослоёв гидропероксида церия (IV) были использованы водные раствор $\text{Ce}(\text{OAc})_3$, как соли церия, имеющей наиболее высокое значение равновесного pH, и раствор H_2O_2 со значением pH около 9,5, которое достигалось прибавлением раствора KOH. При обработке по методике ИН этими растворами на поверхности подложки-кремнезема протекали следующие реакции:



Так, после первой обработки в растворе $\text{Ce}(\text{OAc})_3$ (реакция 2.17) на поверхности происходила адсорбция катионов $\text{Ce}(\text{III})$ и после удаления их избытка образовывался слой $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (2.18). При помещении подложки с таким слоем в слабощелочной раствор H_2O_2 (2.19) происходила окислительно-восстановительная реакция, и катионы церия

изменяли степень окисления до 4+ и образовывали слой труднорастворимого гидропероксида церия $\text{Ce}(\text{OH})_{4-x}\text{OOH}_x$. Далее этот слой являлся адсорбентом ионов $\text{Ce}(\text{III})$ на следующем цикле ИН, и, таким образом, при многократном повторении циклов ИН происходил рост толщины слоя.

Экспериментальными данными, подтверждающими отмеченные схемы реакций, являются результаты, приведенные на рис 2.12 и 2.13. На первом из этих рисунков показан спектр пропускания синтезированного слоя на поверхности кварца, характеризуемый полосой поглощения в области 200–500 нм, интенсивность которой, как показано на втором рисунке, возрастает симбатно числу циклов ИН.

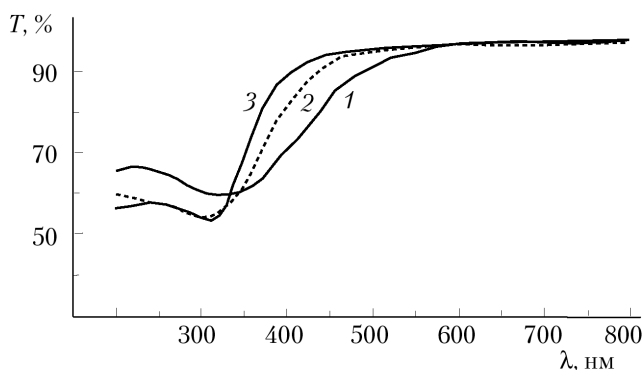


Рис. 2.12. Спектры пропускания в УФ и видимой областях наносля гидропероксида церия, синтезированного в результате 30 циклов ИН на поверхности плавленого кварца до (1) и после прогрева при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2), $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3). ($C_{\text{Ce}(\text{OAc})_3} = 0,01\text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5\text{ M}$).

Из данных спектров может быть получена также информация о составе синтезированных слоёв. Прежде всего, в спектрах на рис. 2.12 обращает на себя внимание присутствие полосы поглощения с максимумом при 320 нм, которая согласно [33] может быть приписана поглощению ионами $\text{Ce}(\text{IV})$. Наличие в синтезированном слое «активного» пероксидного кислорода было определено методом химического анализа на примере образца силикагеля с синтезированным по отмеченной методике слоем. Так, оказалось, что соотношение концентраций $\text{Ce}/\text{O}_{\text{акт}}$ в слое равно 1,0/2,9 и, в этой связи, состав образующегося соединения в наиболее общем виде может быть представлен как $\text{Ce}(\text{OH})_{1,1}(\text{OOH})_{2,9}$.

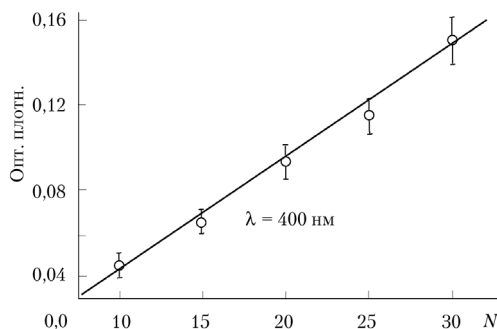


Рис. 2.13. Изменение оптической плотности при $\lambda = 400$ нм в зависимости от числа циклов ИН (N) в спектрах пропускания нанослоёв гидропероксида церия, синтезированных методом ИН на поверхности плавленого кварца ($C_{\text{Ce}(\text{OAc})_3} = 0,01$ М, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5$ М).

По всей видимости, образовавшееся после реакции (2.20) соединение $\equiv\text{SiOH} \cdot \text{Ce}(\text{OH})_{4-x} \text{OOH}_x$ в растворе соли Ce^{3+} на втором и каждом последующем цикле ИН диссоциирует и дает отрицательно заряженные группы $\text{Ce}(\text{OH})_{4-x}(\text{OON})_{x-y} \text{OO}^-_y$ (уравнение 2.21), которые могут являться центрами адсорбции катионов $\text{Ce}(\text{III})$. Причем нельзя исключить и окислительно-восстановительной реакции в слое адсорбированных катионов $\text{Ce}(\text{III})$ и пероксо-групп из слоя гидропероксида церия, в результате которой часть адсорбированных катионов $\text{Ce}(\text{III})$ может перейти в $\text{Ce}(\text{IV})$, а оставшаяся будет окислена на стадии обработки подложки в слабощелочном растворе H_2O_2 .

Косвенным подтверждением присутствия в слое пероксидного кислорода являются результаты по изучению изменения спектров пропускания в зависимости от температуры прогрева образца на воздухе. Как следует из спектра, изображенного на рис. 2.12, после прогрева на воздухе при температуре 100°C и выше, в спектре исчезает плечо полосы поглощения в районе 400 нм, и это совпадает с известными результатами по термической устойчивости гидропероксида церия. Визуально после прогрева слой на поверхности кварца из светло-желтого становится бесцветным. Очевидно, что в результате прогрева при данных температурах образуется гидратированный оксид CeO_2 , который при более высоких температурах уже теряет только следы воды.

Следует также отметить, что при изучении влияния концентрации H_2O_2 на кинетику роста слоёв был обнаружен эффект изменения

морфологии синтезированного слоя с увеличением концентрации H_2O_2 (рис. 2.14). На этом рисунке приведены полученные на оптическом микроскопе микрофотографии слоёв, синтезированных в результате 20 циклов ИН с использованием раствора H_2O_2 с концентрацией 0,7 М. При анализе этих изображений нетрудно заметить структуры, образованные концентрическими кольцами со светлой окраской. Важно, что подобные кольца отсутствуют на образцах, синтезированных с использованием растворов H_2O_2 меньших концентраций (на рис. фотографии образцов, полученных при меньших концентрациях H_2O_2 не показаны). На приведенных черно-белых фотографиях синтезированный слой представлен более тёмным серым фоном, а подложка кварца – более светлым. На оригинальной цветной фотографии более темный серый фон имеет жёлтый оттенок, характерный для гидропероксида церия (IV).

По-видимому, более светлые концентрические и периодически повторяющиеся кольца являются аналогом колец Ньютона в интерференционной картине отражения света на границе двух сред, а сама область колец образована своеобразным плоским «пузырем» газа, который возник на границе между подложкой и синтезированным плотным слоем. Этим газом, скорее всего, является кислород, который выделяется при частичном разложении гидропероксида церия, имеющего максимально возможную концентрацию пероксо-групп в случае синтеза из более концентрированных растворов H_2O_2 . В пользу данного предположения свидетельствуют результаты изучения изменения количества таких концентрических структур при хранении образца на воздухе. Было установлено, что при хранении в течение нескольких суток наблюдается исчезновение большей части этих кольцеобразных структур, а для оставшихся происходит уменьшение числа концентрических колец. Подобный эффект мог возникнуть в результате более глубокого высыхания синтезированного слоя и образования более плотной его структуры и затем своеобразного «прилипания» к подложке в зоне концентрического кольца.

С другой стороны, на поверхности ряда образцов были обнаружены кругообразные области, в которых синтезируемый слой частично или полностью отсутствовал. На рис. 2.14а такими областями являются области слева и справа от концентрических колец, а на рис. 2.14б – справа. В этих областях взаимодействие между подложкой и слоем оказалось столь мало, что произошло своеобразное «отслаивание» последнего. Причем для образца, показанного на рис. 2.14б, отслаивание было только частичным и примерно одна вторая часть зоны

концентрического кольца осталась на подложке, но оказалась сверху на поверхности первичного синтезированного слоя.

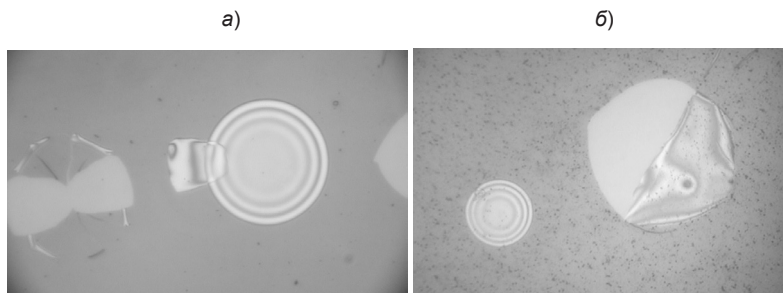


Рис. 2.14. Изображения, полученные методом оптической микроскопии, поверхности плавленого кварца со слоем $\text{Ce}(\text{OH})_{4-x}\text{OOH}_x$, синтезированным в результате 20 циклов ИН. ($C_{\text{Ce}(\text{OAc})_3} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7 \text{ M}$). Размер поля по оси X на каждой из этих фотографий равен 150 мкм.

Морфологические характеристики синтезированного слоя могут быть предварительно определены из анализа изображения, полученного методом СЭМ на границе зоны «отслаивания» (рис. 2.15) из которого следует, что образуется сплошной плотный слой с неявно выраженной глобулярной структурой.

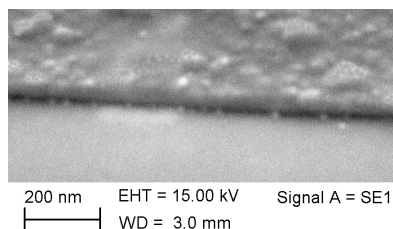
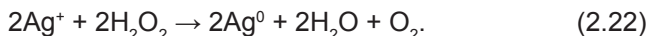


Рис. 2.15. Изображение, полученное методом СЭМ при угле наблюдения 50° , локальной области «отслаивания» нанослоя $\text{Ce}(\text{OH})_{4-x}\text{OOH}_x$, синтезированного на поверхности кремния в результате 50 циклов ИН. ($C_{\text{Ce}(\text{OAc})_3} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7 \text{ M}$).

Следует отметить, что кроме изложенной методики синтеза слоёв гидропероксида церия (IV) с использованием приведенного маршрута синтеза с участием реакций окисления адсорбированных катионов переходных металлов в настоящее время найдены условия синтеза слоёв и других гидратированных оксидов или оксигидроксидов металлов, например, NiOOH , $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CoOOH и др.

2.2.2. Синтез с участием реакций восстановления адсорбированных катионов (на примере Ag^0)

Среди возможных реакций восстановления на поверхности подложки адсорбированных катионов в работе [34] была выбрана реакция восстановления катионов Ag^+ в слабощелочном растворе H_2O_2 . Известно [35], что при взаимодействии данных реагентов в смесевом режиме на поверхности образуется слой металлического Ag в соответствии со следующей реакцией:



В процессе синтеза подложку на первом цикле ИН последовательно обрабатывали раствором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ($C = 0,01 \text{ M}$, $\text{pH} \gg 9,0$), промывали раствором аммиака с $\text{pH} \gg 9,0$, затем щелочным раствором H_2O_2 ($C = 0,1 \text{ M}$, $\text{pH} \approx 9,0$, который достигался добавлением в раствор KOH) и отмывали от его избытка дистиллированной водой. Использование на первом цикле ИН раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ вместо AgNO_3 дает возможность выполнять адсорбцию катионов серебра при большем значении pH раствора и тем самым повысить степень заполнения поверхности подложки ионами серебра. При последующих циклах на стадии адсорбции Ag^+ использовался раствор AgNO_3 , на стадии отмывки от избытка реагентов – вода, а на стадии восстановления ионов Ag^+ – раствор H_2O_2 с выше отмеченными значениями pH и концентрации.

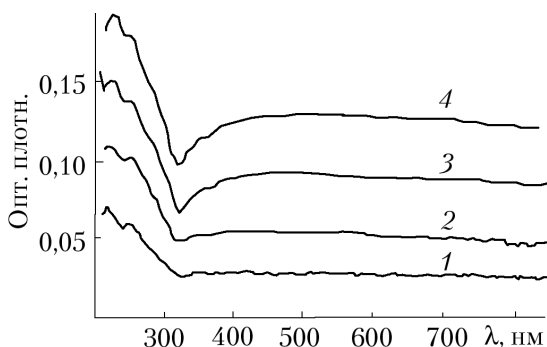


Рис. 2.16. Спектры диффузного пропускания шлифованных образцов плавленого кварца со слоями Ag , полученными методом ИН в результате 3 (1), 6 (2), 9 (3) и 12 (4) циклов ИН. Образец 1 получен в результате 3 циклов ИН и обработки раствором AgNO_3 ($C = 0.01 \text{ M}$, $t_{\text{обр}} = 3 \text{ мин}$).

Спектры диффузного пропускания слоёв, синтезированных с использованием данных реагентов на поверхности шлифованных образцов плавленого кварца, показаны на рис. 2.16.

Как следует из этих спектров, по мере увеличения числа циклов ИН в спектре возрастает интенсивность широкой полосы поглощения в области 350–700 нм. Данная полоса согласно [36] может быть отнесена к поглощению плазмонами в слое синтезированного металлического серебра Ag^0 . Кроме этой полосы в спектре в коротковолновой области можно заметить полосу поглощения в диапазоне 200–250 нм, относящуюся к ионам Ag^+ . Характерно, что интенсивность этой полосы возрастает после обработки образца в растворе AgNO_3 и отмывки от его избытка водой, а после обработки восстановителем уменьшается, но все равно остается отличной от нуля. По всей видимости, восстановления всех ионов Ag^+ на поверхности не происходит.

Для объяснения наблюдаемых в спектрах эффектов были построены следующие схемы протекающих на поверхности реакций. Так, после обработки подложки в растворе соли Ag и отмывки от избытка реагента раствором аммиака на поверхности происходит адсорбция аммиаката Ag в соответствии с реакцией:



Далее, после обработки в растворе восстановителя наблюдается только частичное восстановление ионов Ag^+ и образуется известное из литературы [37] соединение типа Ag_2^+ или Ag_4^{2+} . Как следует из спектра, приведенного на рис. 2.17, образование данного соединения приводит в области обертонов валентных колебаний OH -групп к резкому уменьшению интенсивности полос поглощения с максимумами при 1370 и 1400 нм свободных и связанных Si-OH -групп поверхности. Вероятно, после обработки восстановителем кластеры Ag_2^+ , Ag_4^{2+} и другие образуют на поверхности своеобразные поверхностные комплексы типа $\equiv\text{S-OAg}_2$, $\equiv\text{S-OAg}_4^+$. На стадии обработки подложки раствором AgNO_3 данные комплексы могут являться центрами адсорбции катионов Ag^+ , которые затем при обработке восстановителем переходят в Ag_n^+ с образованием комплекса большего размера и по мере проведения циклов ИН формируют на поверхности слой металлического Ag^0 . Образование поверхностных соединений типа $\equiv\text{S-OAg}_2$ возможно идентифицировать и в средней ИК области, анализируя изменение интенсивности полосы поглощения при 950 см^{-1} валентных колебаний Si-O связей (на рисунке не показано).

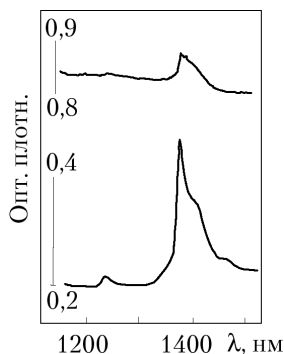


Рис. 2.17. Спектры ДО силикагеля до (1) и после (2) синтеза слоя Ag в результате 1 цикла ИН.

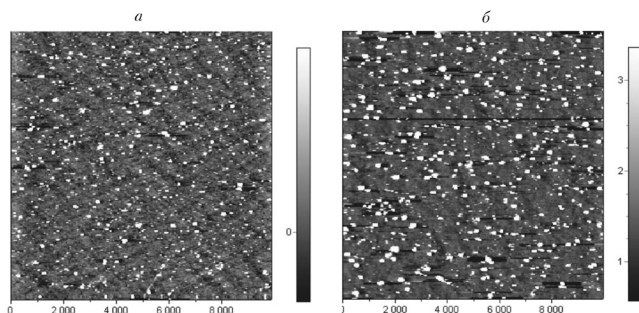


Рис. 2.18. АСМ-изображения слоёв Ag^0 на поверхности кремния, синтезированных после 1 (а) и 3 (б) циклов ИН. $C_{\text{AgNO}_3} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,3 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8,5$.

Исследование данных слоёв методом атомно-силовой микроскопии (рис. 2.18) указывает на формирование наночастиц Ag^0 уже на первых циклах ИН. При интерпретации этих результатов можно предположить, что катионы Ag^+ на поверхности подложки в процессе многократных реакций адсорбции и восстановления могут мигрировать по поверхности и именно за счет этого образовывать наночастицы, причем, с увеличением числа циклов ИН размер и число наночастиц возрастают.

Отмеченные эффекты можно проиллюстрировать простой моделью, описывающей особенности морфологии синтезируемых слоёв (рис. 2.19). В данной модели одним из основных факторов, определяющих морфологию растущих слоёв, является соотношение энер-

гий связи между адсорбированным на поверхности подложки слоем и подложкой, а также между атомами в растущем слое. Если энергия взаимодействия в слое превосходит взаимодействие между подложкой и слоем, то наблюдается именно вариант, характерный для образования наночастиц Ag^0 , т.е. рост в соответствии с 3D моделью.

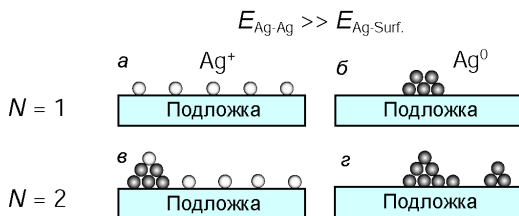


Рис. 2.19. Модель образования наночастиц Ag^0 в процессе синтеза методом ИН. а–после адсорбции катионов Ag^+ на первом цикле ИН, б–после обработки восстановителем, в–после адсорбции катионов Ag^+ на втором цикле ИН, г–после обработки восстановителем на втором цикле ИН.

Таким образом, в настоящем параграфе показана возможность синтеза методом ИН на поверхности кремнезема наночастиц металлического серебра и изложены особенности состава и морфологии соединений, возникающих на каждой стадии синтеза. Очевидно, что данным методом с использованием растворов соответствующих солей могут быть получены слои и других благородных металлов, таких как золото, палладий и др.

2.2.3. Синтез с участием реакций окисления и восстановления адсорбированных катионов (на примере $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Окислительно-восстановительные реакции, в результате которых на поверхности образуется слой, могут протекать и между двумя катионами, например катионами Mn(II) и катионами Ag(I) . В такой реакции в слабощелочной среде первый из этих катионов является восстановителем, а второй – окислителем и её продуктом будет являться слой нанокомпозита, содержащий как наночастицы металлического серебра, так и оксисоединение марганца и серебра.

В качестве реагентов при синтезе $\text{Ag}^0\text{-Mn-O}$ -содержащего слоя в работах [38,39] использовали водные растворы Mn(OAc)_2 и AgNO_3 . Промывной жидкостью служила вода. В процессе синтеза подложку на первом цикле ИН последовательно обрабатывали раствором

AgNO_3 , дистиллированной водой, раствором $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и далее вновь дистиллированной водой. Одна такая последовательность обработок составляла один цикл ИН.

Для определения оптимальных условий синтеза $\text{Ag}^0\text{-Mn-O}$ -содержащего слоя варьировались концентрации и pH растворов солей марганца и серебра. Установлено, что рост слоя наблюдается при использовании 0,01 М водных растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ с pH = 7,5 и AgNO_3 с pH = 8,5–9,0. Для смещения pH раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ в щелочную область использовался раствор NaOAc , а раствора AgNO_3 – раствор NH_4OH . При отмеченных значениях pH растворов, с одной стороны, происходит адсорбция большего количества ионов, а с другой – протекает реакция окисления ионов $\text{Mn}(\text{II})$ и восстановления ионов $\text{Ag}(\text{I})$.

Как можно заметить из рис. 2.20, в спектрах пропускания образцов, синтезированных в данных условиях, наблюдается пропорциональное увеличение значений оптической плотности в области 200–800 нм с ростом числа циклов ИН, и это свидетельствует о воспроизводимом на каждом цикле росте толщины слоя.

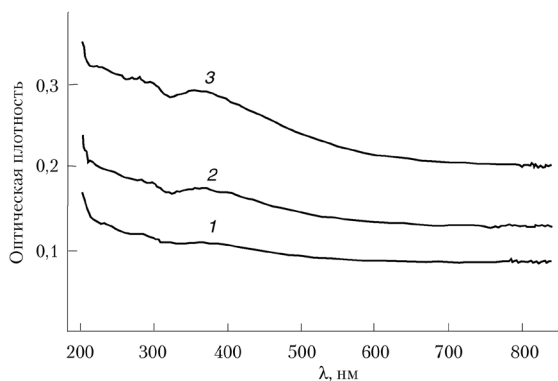


Рис. 2.20. Спектры пропускания в УФ и видимой областях $\text{Ag}_x^0\text{-Mn-O}$ -содержащих нанослоёв, синтезированных на поверхности плавленого кварца методом ИН. 1– $N = 5$, 2– $N = 10$, 3– $N = 15$ (N –число циклов ИН).

Исследование морфологии таких слоёв методом СЭМ показало (рис. 2.21), что они состоят из нанокристаллов 2-х типов, один из которых представлен хаотично ориентированными своеобразными нанолитами, а второй – наночастицами в форме гексагональных пластин. Идентифицировать состав и кристаллическую структуру этих кристаллов удалось методами рентгеновской дифракции и энергодис-

персионного анализа, результаты которых позволили отнести кристаллы первого типа соединению $\text{AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с кристаллической структурой подобной делафосситу, а второго – металлическому серебру с кубической кристаллической решеткой. Эти результаты позволяют утверждать, что в результате синтеза на поверхности образуется слой нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

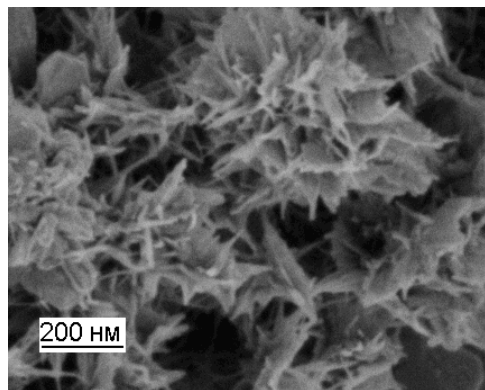


Рис. 2.21. Электронная микрофотография слоя $\text{Ag}^0\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированного в результате 30 циклов ИН с использованием растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и AgNO_3 .

При интерпретации данных результатов возникает вопрос, связанный с объяснением образования на поверхности таких нанолистов, ориентированных отчасти перпендикулярно поверхности подложки. Возможное объяснение может быть сделано с учетом моделей роста слоёв в условиях ИН, приведенных в п. 2.5. В данном параграфе лишь отметим, что этот эффект, по-видимому, связан с тем, что ультратонкие планарные нанокристаллы, получаемые на поверхности подложки после первых циклов ИН, при ее циклическом помещении в растворы реагентов могут приобретать одноименный заряд и взаимно отталкиваться, что, естественно, будет приводить к их разориентации и образованию сравнительно рыхлого слоя.

Наблюдаемые экспериментальные результаты по синтезу слоёв нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ могут быть проиллюстрированы следующими схемами реакций, протекающих на поверхности. Так, на первой стадии синтеза при обработке подложки в растворе аммиака серебра происходит адсорбция комплексов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ на поверхности:



Далее, при отмывке от избытка раствора соли серебра водой наблюдается разрушение аммиачного комплекса и образование слоя гидратированного оксида серебра:



Оксид серебра при обработке в растворе $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ вступает в окислительно-восстановительную реакцию с образованием наночастиц Ag^0 и ионов марганца $\text{Mn}(\text{III})$, при этом, последние в слабощелочной среде гидролизуются и образуют оксисоединение марганца. Далее, на стадии обработки в растворе AgNO_3 на поверхности полученного соединения происходит адсорбция катионов серебра и часть из них входит в состав $\text{AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Другая часть адсорбируется, в том числе и на поверхности наночастиц данного соединения, и создает центры, которые вступают в окислительно-восстановительные реакции с катионами марганца на стадии обработки в растворе $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ на втором и каждом последующем цикле ИН и, таким образом, при многократной обработке в растворах реагентов на поверхности образуется слой нанокompозита $\text{Ag}_x^0\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2.2.4. Синтез с участием окислительно-восстановительных реакций в слое адсорбированных катионов и анионов

Использование при синтезе методом ИН реагентов, которые на поверхности подложки вступают в окислительно-восстановительные реакции с образованием труднорастворимых соединений, дает возможность получать слои, в состав которых включаются как окисленные катионы, так и восстановленные анионы. В качестве примера рассмотрим как наиболее простой синтез слоёв $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выполненный с участием растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ с равновесным значением pH и KMnO_4 с pH равным $\approx 9,5$, достигаемым прибавлением к исходному раствору KOH [40].

После многократной и попеременной обработки данными реагентами подложки-кварца на её поверхности наблюдается образование слоя, имеющего светло-коричневую окраску, с интенсивностью, возрастающей с увеличением числа циклов ИН. Изучение этого слоя методами РФЭ спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и СЭМ показало, что он состоит из отдельных планарных нанокристаллов $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с кристаллической структурой, подобной бернесситу. Об особенностях морфологии таких нанокристаллов можно судить по электронной микрофотографии, приведенной на рис. 2.22. Светлые линии на этом рисунке представляют

собой контуры планарных нанокристаллов. Важно, что толщину слоя можно задавать, варьируя условия синтеза, в том числе концентрацию реагентов и число циклов ИН. Так, из результатов, приведенных на рис. 2.23, можно заметить, что увеличение концентрации раствора KMnO_4 более $2 \cdot 10^{-4}$ М фактически не влияет на величину параметра Δ , характеризующего в методе эллипсометрии толщину слоя, и это свидетельствует об образовании $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в слое адсорбированных на поверхности ионов.

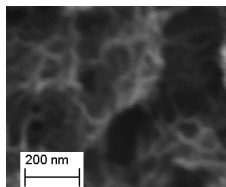


Рис. 2.22. Электронная микрофотография слоя $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на кремнии, полученная методом СЭМ. Слой синтезирован в результате 20 циклов ИН с использованием 0,001 М растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и KMnO_4 .

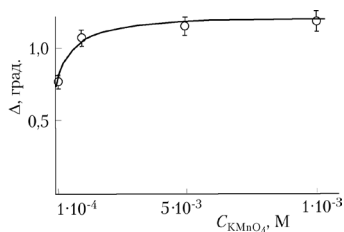


Рис. 2.23. Изменение эллипсометрического параметра Δ поверхности кремния со слоем $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации раствора KMnO_4 ($N = 5$, $C_{\text{Mn}(\text{OAc})_2} = 0,001$ М).

Эти результаты, по-видимому, можно объяснить с учетом следующей последовательности химических реакций, протекающих на поверхности в процессе синтеза. Так, после обработки подложки плавленного кварца в растворе $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ на ее отрицательно заряженных центрах происходит адсорбция положительно заряженных катионов марганца $\text{Mn}(\text{II})$. Далее эти катионы на стадии обработки в слабощелочном растворе KMnO_4 вступают в окислительно-восстановительную реакцию с анионами MnO_4^- с образованием слоя $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом в состав такого слоя включаются как ионы марганца из адсорбированного слоя $\text{Mn}(\text{II})$, так и раствора KMnO_4 . Образовавшийся слой

$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на стадии обработки подложки в растворе $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ на втором и каждом последующем цикле ИН имеет отрицательный заряд поверхности и является активным адсорбентом катионов $\text{Mn}(\text{II})$. Благодаря этому толщина синтезируемого слоя возрастает симбатно числу циклов ИН.

Другим примером синтеза с участием окислительно-восстановительных реакций в слое адсорбированных катионов и анионов является синтез $\text{SnMo}_{0,6}\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который проводили в результате последовательных реакций адсорбированных катионов $\text{Sn}(\text{II})$ и молибдат-анионов [41].

В качестве реагентов использовались водные растворы SnCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При этом для определения оптимальных условий изменяли концентрацию, pH растворов реагентов и промывной жидкости, время обработки каждым из реагентов и т.д. Как известно, восстановление $\text{Mo}(\text{VI})$ в составе молибдат-иона до $\text{Mo}(\text{V})$ возможно только в кислой среде. В растворе молибдата аммония при pH 3,0–5,5 и $C = 10^{-3}$ М согласно [42] существуют в основном гептамолибдат-ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$ и их протонированные формы $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^-$ и $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, поэтому, как показали первые эксперименты, оказалось несущественной разница при использовании в качестве реагентов солей $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ либо $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На основе данных эксперимента оптимальными были признаны следующие условия синтеза: $C_{(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4} = 0,1$ М, $C_{\text{SnCl}_2} = 0,01$ М, $\text{pH}_{\text{SnCl}_2} = 2,0$, $\text{pH}_{(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4} = 3,0$. Кислую среду в растворах реагентов создавали путем добавления HCl до требуемого значения pH.

Спектр пропускания в УФ и видимой областях слоёв $\text{SnMo}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных в этих условиях в результате проведения 15 и 30 циклов ИН, представлен на рис. 2.24. Из рисунка видно, что оптическая плотность в диапазоне 300–850 нм возрастает с увеличением числа циклов ИН, и это свидетельствует о росте толщины такого слоя, причем прирост его толщины, приходящийся на один цикл ИН, определенный методом эллипсометрии, составил 0,63 нм. Следует отметить, что наличие в спектре полосы поглощения с максимумом при 740 нм свидетельствует о наличии в составе слоя атомов молибдена в степени окисления 5+ [44].

Из результатов исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии следует, что в состав слоя кроме ионов Mo (энергия связи $3d_{5/2}$ электронов молибдена равна 232,9 эВ) входят ионы Sn^{4+}

(энергия связи $3d_{5/2}$ электронов олова равна 487,3 эВ). Характерно, что в спектре слоя не обнаруживаются другие ионы, например NH_4^+ и Cl^- , которые могли бы включиться в структуру из используемых растворов реагентов. К сожалению, идентифицировать в слое ионы Mo(V) методом РФЭ не представляется возможным из-за близости положения полос Mo(VI) и Mo(V) . По данным рентгеноспектрального микроанализа соотношение Sn/Mo в слое оказалось равно 1,7. Таким образом, приведенные экспериментальные результаты указывают на возможность синтеза методом ИН слоёв $\text{Sn(IV)Mo(VI, V)}_{0.4}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с толщиной, прецизионно задаваемой числом циклов ИН.

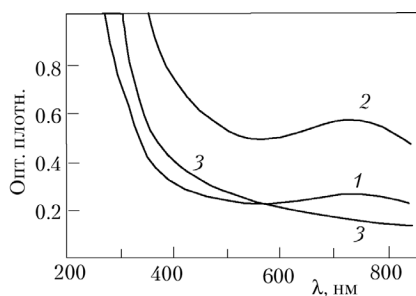


Рис. 2.24. Спектры пропускания нанослоёв $\text{SnMo}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированных на поверхности плавленого кварца. 1– $N = 15$, 2– $N = 30$, 3–образец 1 после прогрева в течение 0,5 часа на воздухе при температуре 200 °С.

При синтезе двухкомпонентных металлоксидных слоёв был также предложен маршрут, основанный на использовании окислительно-восстановительных реакций в слое адсорбированных катионов металлов в низшей степени окисления и анионов–пероксокомплексов металлов, которые содержат пероксогруппы, проявляющие свойства окислителей [44]. Условия образования труднорастворимых соединений при таком взаимодействии наглядно могут быть проиллюстрированы на основе расчётных результатов по растворимости оксисоединений Ce(III, IV) и Nb(V) на примере окислительно-восстановительной реакции катионов Ce(III) и анионов пероксонииобата NbO_8^{3-} , приведенных на рис. 2.25. В частности, если в процессе синтеза использовать раствор соли Ce(III) со значением pH , равным примерно 7,0 и раствор пероксокомплекса NbO_8^{3-} с pH 8,5, то в ходе взаимодействия на поверхности должна протекать реакция окисления $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$ и восстановления пероксогрупп в NbO_8^{3-} с образованием нанослоёв

труднорастворимых оксидов $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или их соединения. Рассмотрим условия синтеза таких слоёв более подробно.

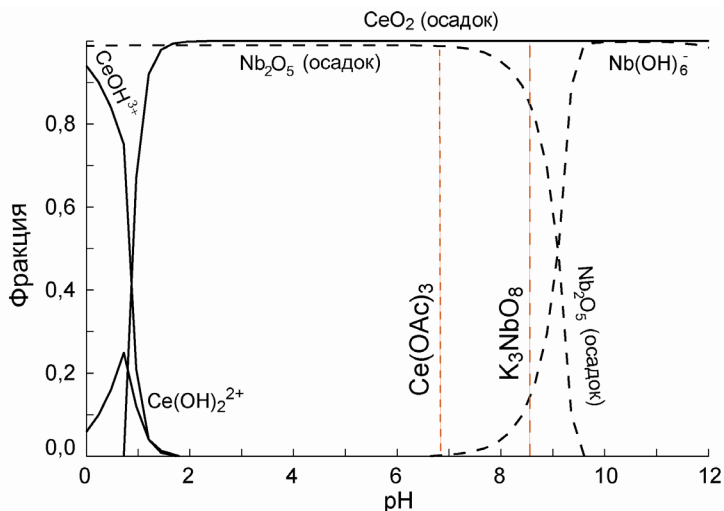


Рис. 2.25. Изменение расчётных значений молярных долей различных комплексов в растворах солей Ce^{3+} и Ce^{4+} (сплошные линии) и Nb^{5+} (штриховые линии) в зависимости от pH. $C_{\text{Ce}} = C_{\text{Nb}} = 0,01\text{M}$.

В отмеченной работе реагентами являлись водные растворы CeCl_3 и $\text{K}_3\text{NbO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При определении оптимальных условий синтеза варьировали концентрацию солей, pH растворов реагентов и промывных жидкостей и время обработки. Экспериментально были найдены следующие условия синтеза: $C_{\text{CeCl}_3} = 0,01\text{ M}$, $C_{\text{K}_3\text{NbO}_8} = 0,01\text{ M}$, $\text{pH}_{\text{CeCl}_3} = 7,2$, $\text{pH}_{\text{K}_3\text{NbO}_8} = 8,5$. Методом спектроскопии пропускания в УФ и видимой областях показано (рис. 2.26), что при многократной обработке толщина слоя на поверхности плавленого кварца увеличивается, о чем свидетельствует возрастание значений оптической плотности для полосы поглощения в области 200–500 нм с увеличением числа циклов ИН.

Состав данного слоя был изучен методами ИК-Фурье и РФЭ спектроскопии, и это позволило идентифицировать пероксогруппы, молекулы воды, гидроксильные группы Nb-OH и Ce-OH, а также атомы Ce(IV) и Nb(V). При этом соотношение концентраций атомов Ce и Nb оказалось равным 0,7/1,0, и поэтому химическую формулу полученного соединения можно записать как $\text{Ce}_{0,7}\text{NbO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

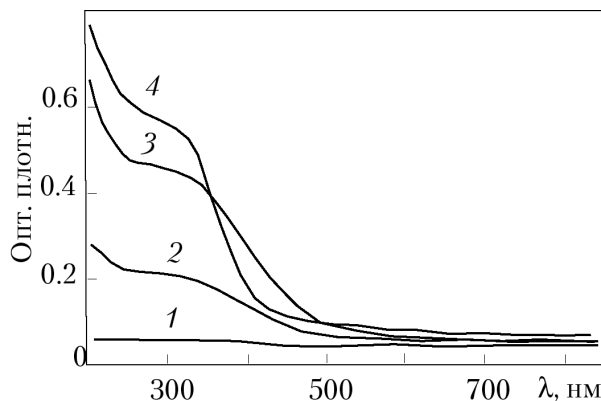


Рис. 2.26. Спектры пропускания в УФ и видимой областях Ce-Nb-O-содержащих слоёв на поверхности кварца, синтезированных в результате 7 (2) и 14 (3) циклов ИН. 1 – спектр подложки, 4 – спектр образца 3, прогретого на воздухе при температуре 200 °С.

Другими словами, полученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что после обработки подложки кварца в растворе соли Ce(III) на поверхности наблюдается адсорбция катионов церия, которые не удаляются с поверхности на стадии отмывки от избытка этого раствора водой. Далее при обработке в растворе $K_3NbO_8(OH^-)$ в слабощелочной среде происходит окисление пероксогруппой в составе NbO_8^{3-} катионов Ce(III) и образование на поверхности ионов Ce(IV) в составе гидроксокомплексов. Последние являются эффективными адсорбентами и взаимодействуют с частично восстановленным пероксокомплексом Nb с образованием труднорастворимого соединения. Напомним, что при используемом при синтезе значении pH раствора K_3NbO_8 восстановленный комплекс не существует в растворе и должен «выпадать» в виде осадка или адсорбироваться на поверхности. В процессе промывки подложки водой на стадии удаления избытка раствора K_3NbO_8 данное соединение не растворяется и выступает адсорбентом для ионов Ce(III) во время обработки в растворе соли Ce(III) на втором и последующих циклах ИН. После прогрева в диапазоне 200–500 °С из состава слоя последовательно удаляются непрореагировавшая часть O-O групп, молекулы H_2O и M-OH группы.

Завершая изложение материала в данном параграфе, следует отметить, что с использованием окислительно-восстановительных

реакций рассмотренного типа с участием адсорбированных катионов и анионов, которые в ходе взаимодействия на поверхности подложки образуют слои труднорастворимых соединений, существует возможность синтезировать сравнительно широкий круг оксисоединений переходных металлов, содержащих в своём составе как минимум 2 таких металла. Исключением является только синтез $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при котором восстановитель и окислитель представлены соединениями одного элемента – марганца. Действительно, для каждого из металлов, соль которого в растворе содержит катион-восстановитель, можно подобрать несколько солей, в состав которых входят анионы, образованные другим металлом в высшей степени окисления, и которые вступают с такими катионами-восстановителями в окислительно-восстановительные реакции. Например, такими потенциальными катионами – восстановителями могут являться катионы из ряда Sn^{2+} , Ti^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и Ce^{3+} , а анионами – из числа MnO_4^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- , FeO_4^{2-} , гетерополиоксидов, гидропероксидов металлов и др. Следует только учитывать, что из общего количества таких возможных окислительно-восстановительных реакций при синтезе методом ИН может быть использована только та часть, которая удовлетворяет условиям ИН, изложенным в п. 1.3. В частности, опыт показывает, что образование на поверхности слоя наблюдается, если в качестве реагентов использовать растворы Co(II) и FeO_4^{2-} [45], Ce(III) и FeO_4^{2-} [46], Mn(II) и FeO_4^{2-} [47] и др.

2.3. Синтез с участием окислительно-восстановительных реакций между ионами, «сопряженных» с реакциями адсорбции

Как отмечено в п. 2.2.4. методом ИН с использованием окислительно-восстановительных реакций в слоях адсорбированных катионов и анионов могут быть получены соединения, содержащие в своём составе, как окисленные катионы, так и восстановленные анионы. В настоящем параграфе рассмотрим примеры применения данных окислительно-восстановительных реакций при синтезе многокомпонентных слоёв, содержащих кроме отмеченных соединений ещё и ряд других катионов или анионов. Подобные синтезы могут быть выполнены, если наряду с окислительно-восстановительными реакциями между одними ионами проводить реакции адсорбции других. Например, если при синтезе слоя $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с участием растворов Mn(OAc)_2 и KMnO_4 в раствор Mn(OAc)_2 добавить Cd(OAc)_2 , то катионы кадмия на каждом цикле ИН при обработке подложки в смеси этих солей будут

адсорбироваться на поверхности растущего слоя наряду с катионами марганца и, таким образом, включаться в его состав.

Условно такие реакции могут быть разделены на 3 группы, в первую из которых можно включить «сопряженные» реакции адсорбции катионов, во вторую – анионов и в третью – катионов и анионов. Кратко рассмотрим несколько примеров таких синтезов.

Для первой группы реакций круг возможных составов синтезируемых слоёв представляется довольно широким с учетом многообразия вариантов смесей таких растворов. В самом деле, в состав подобных растворов, кроме соли, содержащей участвующий в окислительно-восстановительной реакции катион, может входить широкий круг других солей, в том числе образованных катионами щелочных, щелочноземельных, и редкоземельных металлов. Однако следует отметить, что катионы не всех металлов из таких смесей в условиях реакций ИН будут адсорбироваться на поверхности растущего слоя. В этом отношении определенную аналогию можно провести с эффектами соосаждения катионов металлов из смесей солей различных металлов при образовании осадка гидроксида одного из таких металлов. В частности, опыт показывает, что при образовании осадка гидроксида железа (III) в растворе смеси катионов железа, циркония и лантана в первую очередь с гидроксидом железа соосаждаются катионы циркония, как катионы, имеющие с катионами железа наиболее близкие значения pH начала осаждения.

И если учитывать этот эффект, то, например, для реакции образования в условиях ИН слоя $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с участием растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и KMnO_4 , катионами, которые имеют наиболее близкие значения pH начала осаждения по отношению к значению pH начала осаждения $\text{Mn}(\text{OH})_2$, равному 7,2 (при концентрации соли $\text{Mn}(\text{II})$ 0,01M) будут являться катионы $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$, имеющие, как свидетельствуют расчеты по программе Hydra-Medusa подобные значения равные, соответственно, 6,2 и 6,4. Действительно, как показывают эксперименты в результате синтеза с использованием раствора смеси солей $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и $\text{Co}(\text{OAc})_2$, а также раствора KMnO_4 на поверхности подложки образуется слой состава $\text{Co}_{0,15}\text{MnO}_x$.

С другой стороны, адсорбцию ряда катионов металлов можно выполнить и из растворов их комплексных соединений при значениях pH, превышающих значения pH начала образования гидроксидов. Примером подобного синтеза может служить синтез слоя двойного гидроксида $\text{Fe}(\text{III})\text{-Ni}(\text{II})$ с использованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и раствора аммиаката никеля, приготовленного на основе NiSO_4 (pH \approx

9,3–9,7) [48]. При таком синтезе проводили последовательную и попеременную обработку подложки раствором $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дистиллированной водой, раствором аммиаката никеля и вновь водой. При этом, в результате обработки в первом из этих растворов на поверхности происходила адсорбция катионов $\text{Fe}(\text{II})$ и на стадии обработки в слабощелочной среде в растворе NiSO_4 , с одной стороны, каталитическое окисление $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ растворенным в воде кислородом, а с другой – образование на поверхности слоя гидроксида $\text{Fe}(\text{III})$ и адсорбция на нем ионов $\text{Ni}(\text{II})$. Как показывают результаты изучения продуктов этих реакций методом рентгеноспектрального анализа после нескольких циклов обработки на поверхности образуется слой $\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}(\text{OH})_x$ с толщиной, задаваемой числом циклов ИН.

Другим примером подобных синтезов может служить синтез слоёв, состоящих из нанокристаллов сложных оксидов кобальта, содержащих катионы цинка и натрия, с использованием в качестве реагентов раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ с концентрацией 0,01 М и равновесным значением pH и раствора смеси NaClO (0,01 М) и цинката натрия, который готовили на основе раствора ZnCl_2 путем прибавления к нему раствора NaOH [49]. Как известно, цинк является амфотерным металлом, и в щелочной среде, необходимой для протекания реакций окисления $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III, IV})$, находится в растворе в виде цинкат-анионов $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. При многократной обработке подложки кремния по методике ИН с использованием этих растворов на поверхности образуется слой, который характеризуется электронной микрофотографией, представленной на рис. 2.27.

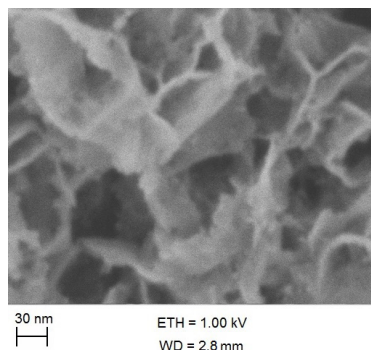


Рис. 2.27. Электронная микрофотография слоя, синтезированного на поверхности кремния методом ИН в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и раствора смеси NaClO и ZnCl_2 .

Анализ этой микрофотографии, в первую очередь, дает возможность сделать вывод, что слой состоит из совокупности произвольно ориентированных нанокристаллов с морфологией нанолистов толщиной примерно 6–12 нм. Из данных рентгеноспектрального микроанализа следует, что в синтезированном слое присутствуют атомы Mn, Zn, Na, Cl и O, и соотношение их атомных концентраций, за исключением кислорода, можно охарактеризовать, соответственно, как 1,00/0,70/0,70/0,08. В состав синтезированного слоя, как следует из ИК-Фурье спектров, входят также молекулы воды. Исследование методом рентгеновской дифракции (рис. 2.28) указывает на наличие на рентгенограмме дифракционных пиков при 38,8, 42,2 и 74,9°, соответствующих гексагональной кристаллической структуре ZnMnO_3 , а также пиков 24,7, 36,7, и 65,9°, относящихся к структуре, подобной бернесситу $\text{Na}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, выполненное исследование показало, что в результате синтеза с участием отмеченных растворов на поверхности образуются слои, состоящие из совокупности нанокристаллов гидратированных ZnMnO_3 и Na_xMnO_2 с морфологией нанолистов.

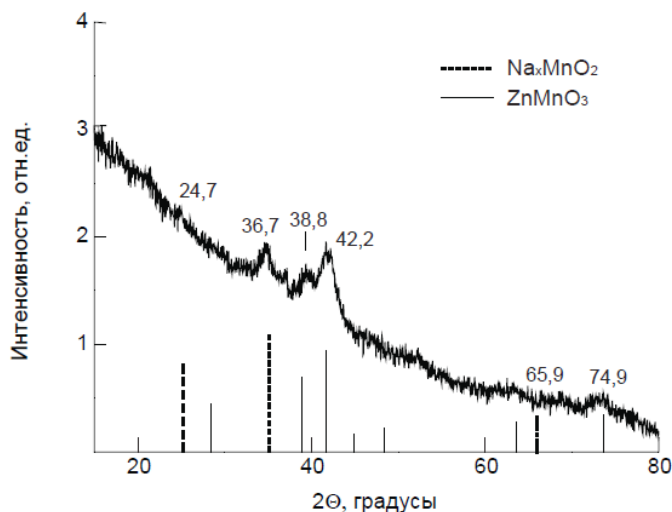


Рис. 2.28. Рентгеновская дифрактограмма слоя, синтезированного методом ИН в результате 30 циклов ИН с использованием раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и раствора смеси NaClO и $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$.

Образование этих кристаллов происходит, вероятнее всего, в результате протекающих на каждом цикле ИН реакций адсорбции кати-

онов $Mn(II)$, их окисления на стадии обработки в растворе $NaClO$ до катионов $Mn(III, IV)$, которые в щелочной среде образуют соответствующие оксиды марганца, в состав которого входят как катионы цинка, так и натрия.

Представленный экспериментальный материал, таким образом, наглядно показывает возможности метода ИН получать на поверхности подложек слои сложных оксидов марганца с составом по катионам, задаваемым в сравнительно широких пределах путем варьирования состава используемых при синтезе растворов солей. Не вызывает сомнения и возможность синтеза сложных оксидов и гидроксидов других металлов, например, с участием рассмотренных в пп. 2.2.1 реакций окисления $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$, а также реакций $Co(II) \rightarrow Co(III)$, $Ni(II) \rightarrow Ni(III)$ и др. В частности, условия синтеза слоистых двойных гидроксидов Zn и Co были найдены в работе [50].

При этом, очевидно, что наибольшее разнообразие составов подобных слоёв может быть получено с участием параллельных реакций адсорбции не только катионов металлов, но также и анионов. Однако, подробное рассмотрение таких реакций далеко выходит за пределы настоящего учебного пособия.

2.4. Синтез с использованием в качестве реагентов растворов солей металлов и газообразных веществ

Использование при послойном синтезе в качестве реагентов на одной из его стадий растворов солей металлов и на другой – газообразных реагентов дает возможность существенно расширить круг синтезируемых соединений.

Такой подход к синтезу составляет основу метода ИМН и был предложен в 1988 году В.П. Толстым с сотр. и опробован на примере получения на поверхности стали и цинка защитного слоя $BaHPO_4$ [51]. В процессе синтеза на его первом этапе проводили дегидратацию образцов в вакууме при температуре $280\text{ }^{\circ}C$ и далее обработку газообразным оксидом фосфора P_4O_{10} , удаляли его избыток вакуумированием, затем реактор охлаждали, извлекали образцы и помещали их в раствор соли бария. После выдерживания в нем удаляли избыток соли промывкой водой, сушили и затем указанную последовательность обработок многократно повторяли. В результате на поверхности образовывался плотный слой $BaHPO_4$, который эффективно защищал сталь от коррозии.

Как можно заметить из краткого изложения данной последовательности операций, при попеременной обработке образца раствором и парами реагентов на каждом цикле синтеза необходимо выполнять промежуточное высушивание образца и это, очевидно, ограничивает практическое применение данного метода. В настоящий момент его использование оказывается оправданным, в основном, в тех случаях, когда слой не удастся синтезировать с использованием растворов реагентов. Такая ситуация возникает в случае растворения синтезируемого слоя в растворе одного из реагентов. Например, при синтезе слоя $\text{ScF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с использованием растворов $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и NaF наблюдается его растворение при обработке в растворе NaF с образованием комплексного соединения $[\text{ScF}_6]^{3-}$, и в этой связи предпочтительным является использование методики, включающей обработку поверхности не раствором NaF , а газообразным HF .

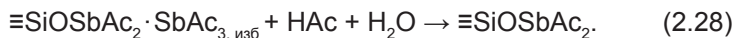
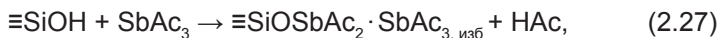
Методику ИМН рекомендуется применять также и при синтезе слоев Ag_2S [52], поскольку использование альтернативной методики ИН и синтеза слоя с участием водных растворов AgNO_3 и Na_2S не приводит к успеху вследствие растворения синтезированного на первом цикле слоя Ag_2S в избытке Na_2S с образованием тиосолей серебра. В этой связи, при синтезе таких слоёв для достижения условий необратимости реакций на поверхности в качестве одного из реагентов рекомендуется использовать газообразный H_2S . При этом при синтезе необходимо выполнять следующую последовательность операций: адсорбцию катионов аммиаката серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, удаление их избытка промывкой раствором NH_4OH с $\text{pH} = 8,5$, высушивание на воздухе при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$, обработку газообразным H_2S и удаление его избытка потоком воздуха.

Так, на стадии адсорбции $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ на поверхности наблюдается образование слоя таких катионов, на стадии промывки – их разрушение с образованием адсорбированных аквакомплексов Ag_{aq} , на стадии высушивания – удаление с поверхности физически адсорбированных молекул воды и на стадии обработки газообразным H_2S – слоя сульфида серебра, который имеет на поверхности адсорбированные молекулы H_2S и функциональные группы S-H :

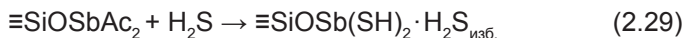


Растворимые тиосоли на стадии обработки в растворе Na_2S образуются и при синтезе слоёв Sb_2S_3 [53]. При таком синтезе на пер-

вом его этапе проводят обработку подложки раствором SbAc_3 и далее удаляют избыток соли промывкой водным раствором уксусной кислоты:



И затем после высушивания образца на воздухе при температуре 80–90°C проводят обработку газообразным H_2S с последующим удалением избытка сероводорода в потоке воздуха:



Последовательное повторение циклов ИМН обеспечивает, таким образом, последовательный от цикла к циклу ИМН рост толщины слоя.

Другим преимуществом метода ИМН являются более «жесткие» по сравнению с реакциями в растворах условия, поскольку они могут контролироваться, в частности, температурой, варьируемой в более широких пределах, чем в случае обработки в растворе. И такой подход используется, например, в предложенной в 2000 году и развитой в работах К. Фишера с сотрудниками [54] методике, которая в англоязычной литературе получила название Ionic Layer Gas Reaction (ILGAR). При синтезе по этой методике проводят обработку поверхности подложки раствором соли металла, затем высушивают её и обрабатывают газообразным анион-содержащим реагентом, например H_2S , и далее удаляют его избыток в токе инертного газа. Но по сравнению с методом ИМН избыток соли металла после её взаимодействия с поверхностью не удаляют, и в этой связи данную методику можно считать только не совсем корректным вариантом метода ИМН. Такой подход, с одной стороны, упрощает процесс синтеза, но, с другой – не дает возможности с наивысшей точностью задавать толщину слоя. Кроме того, в данных условиях по определению образуются слои, которые в большинстве своём имеют глобулярную морфологию.

К настоящему времени с использованием метода ILGAR получены важные результаты, в основном, при создании новых тонкослойных структур для фотовольтаики, например, получены фотоэлементы с коэффициентом преобразования энергии солнечного излучения равным 16,1 % [55]. Ряд составов, которые можно синтезировать этим методом, приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Условия синтеза и области практического применения слоёв, синтезированных методом ILGAR.

Слой	Подложка	Условия синтеза	Область применения	С-ка
Al_2O_3	TiO_2	30 mM раствор $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ в ацетонитриле и газообр. NH_3 и H_2O , $t = 450^\circ\text{C}$	Фотовольт.	56
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{In, Ga})$ $(\text{S, Se})_2$	1,5 mM раствор CdSO_4 и пары NH_3 (H_2O)	Фотовольт.	57
ZnO	$\text{Cu}(\text{In, Ga})$ $(\text{S, Se})_2$		Фотовольт., КПД $\approx 14,5\%$	58
ZnO	$\text{Cu}(\text{In, Ga})$ $(\text{S, Se})_2$	20 mM раствор $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_4$ в ацетонитриле и газообр. NH_3		59
$\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$	Кварц, оксид алюм.	10 mM раствор MnCl_2 , 2,75 mM $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, 25 mM LiCl и газообр. NH_3 и H_2O	Катод для литий-ионных батарей	60
WO_3	стекло	WCl_6 и газообр. NH_3 , $t = 100\text{--}400^\circ\text{C}$	Электрохр. Покрытие	61
CuInS_2	стекло	Раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и InCl_3 и газообр. H_2S	Фотовольт.	62
$\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{S}_2$	Стекло со слоем Mo	0,5 M растворы CuCl_2 и InCl_3 (GaCl_3) и газообр. H_2S	Фотовольт.	63
CuInS_2	стекло	Раствор CuCl и InCl_3 и газообр. H_2S		64

2.5. Основные морфологические характеристики слоёв, синтезированных методом ИН

Прежде чем рассматривать морфологические характеристики слоёв, обратим внимание на определение самого слова «слой». Оно во многих работах употребляется наравне со словом «плёнка», и иногда считают эти слова синонимами. В настоящем учебном пособии мы все-таки придерживаемся мнения, что слово «слой» в большей степени относится к планарным структурам с толщинами от долей нанометра до нескольких микрон, которые в отличие от плёнки находятся на поверхности подложки. При этом слои могут быть образованы атомами, ионами, молекулами или коллоидными частицами и могут быть как сплошными, так и несплошными. И, очевидно, что при изучении таких объектов наряду со знанием их состава и кристал-

лической структуры важно иметь информацию и о морфологии, т. е. об особенностях расположения в пространстве отдельных структурных единиц, образующих эти слои.

Наряду с этим мы приводим и термин «нанослой» [65], который в настоящее время уже широко используется в научной литературе. Данное слово специально подчеркивает размерность таких слоёв и относится именно к слоям с толщиной в единицы и доли нанометра без акцентирования внимания на их морфологии. Часто и не совсем корректно слово нанослой противопоставляют слову «монослой», которое характеризует более частный случай сплошных нанослоёв с толщиной в одну структурную единицу вещества, образующего такой нанослой, и равную, например, размеру одного или нескольких атомов.

При изучении морфологических особенностей слоёв, синтезированных методом ИН, рассмотрим, прежде всего, как наиболее простые и изученные, особенности роста слоёв на поверхности подложек при нанесении их в вакууме путем термического испарения. Как известно, в этом случае выделяют 3 основных варианта роста таких слоёв, показанные на рис. 2.29. Первый из них описывается, так называемым, механизмом Франка-ван дер Мерве и относится к случаю, когда атомы слоя, который образуется на подложке в потоке атомов распыляемого вещества, сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом (вариант а на рис. 2.29). В этом случае рост второго слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего, то есть имеет место строго двумерный рост. После формирования первого слоя механизм может измениться, и на поверхности могут появиться островки из атомов растущего слоя (вариант б на рис. 2.29). При таком варианте говорят, что реализуется механизм роста Странского-Крастанова, который известен также как механизм послойно-островкового роста. С другой стороны, если на первой стадии образования слоя на поверхности энергия связей атомов слоя между собой больше, чем их связей с поверхностью, то изначально может образоваться слой, состоящий из островков, и такой механизм называют Вольмера-Вебера (вариант в на рис. 2.29).

По сравнению с получением слоёв при вакуумном напылении, при построении моделей роста слоёв в условиях их синтеза методом ИН следует учитывать и несколько других эффектов. В случае ИН образование слоя происходит в результате многократной и попеременной обработки подложки как минимум двумя реагентами, которые

реагируют между собой в слое адсорбированных ионов, и, кроме того, промывными жидкостями, в качестве которых, как правило, выступают растворители реагентов. Фактически образование на поверхности слоя является результатом множества химических реакций адсорбции и десорбции реагентов и продуктов реакций, и это во многом затрудняет построение адекватных моделей роста слоёв. Достаточно сказать, что к настоящему времени такие модели практически отсутствуют.

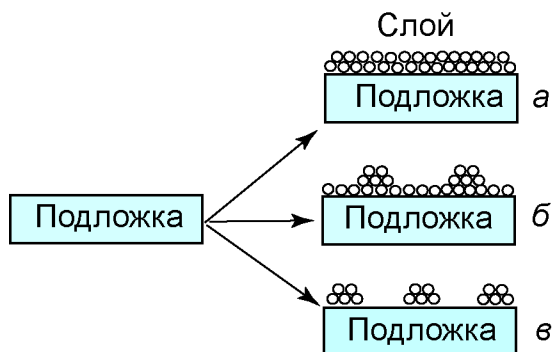


Рис. 2.29. Возможные варианты роста слоёв на поверхности подложки. а – послойный, б – послойно-островковый, в – островковый.

Попытаемся развить несколько простейших представлений о формировании слоёв на поверхности подложек при синтезе методом ИН. Прежде всего, отметим, что большинство слоёв, пожалуй, за исключением благородных металлов, являются многокомпонентными и содержат сразу после синтеза в своем составе, например, молекулы воды. Особенно это относится к слоям оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов переходных металлов. Естественно, что при высушивании или в процессе прогрева на воздухе данные молекулы удаляются из состава и плотность синтезированного слоя увеличивается.

Из общих соображений можно выделить 3 варианта изменения морфологии синтезированных слоев при прогреве, которые показаны на рис. 2.30. Согласно первому варианту (рис. 2.30а) при прогреве плотность вещества слоя возрастает, оно начинает занимать меньший объем, и слой при этом «растрескивается». Такая ситуация наблюдается, например, для слоя $Zn_{0,1}Zr(OH)_x F_{0,3} \cdot nH_2O$ (рис. 2.31). Во втором случае (рис. 2.30б) в результате удаления воды в структуре слоя наблюдается образование множества наноразмерных частиц, которые находятся в контакте друг с другом, и при этом общий объем слоя

изменяется не столь существенно. Описывая эту ситуацию, можно сказать, что удаление воды происходит из зон между различными наночастицами, которые образуют сравнительно прочный «каркас» слоя. В этом случае растрескивания слоя не происходит, а возможно только некоторое уменьшение его толщины. Третий случай (рис. 2.30в) описывает образование после прогрева изотропного слоя с существенно меньшей, чем у исходного толщиной, который, однако, содержит микропоры через которые и происходит удаление молекул воды.

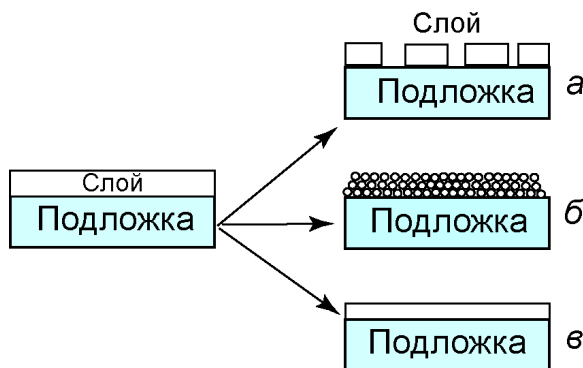


Рис. 2.30. Возможные варианты изменения морфологии изотропного слоя на поверхности подложки при прогреве. а – происходит растрескивание слоя и нарушение его сплошности, б – слой остается сплошным, но состоит из отдельных наночастиц, в – слой остается сплошным и изотропным, но меньшим по толщине.

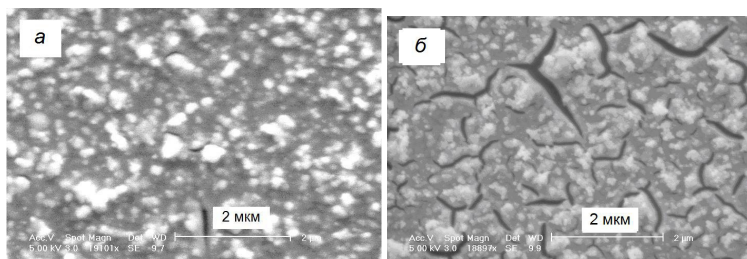


Рис. 2.31. Электронные микрофотографии слоя $\text{Zn}_{0.1}\text{Zr}(\text{OH})_x\text{F}_{0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности кремния, синтезированного в результате 25 циклов ИН с использованием в качестве реагентов раствора аммиака Zn ($C = 0,01\text{M}$, $\text{pH} = 9,3$) и раствора K_2ZrF_6 ($C = 0,001\text{M}$, $\text{pH} = 4,1$). а – до прогрева, б – после прогрева при температуре 400°C .

Возникает вопрос о возможности синтеза методом ИН сплошных слоёв для соединений, которые при высушивании резко изменяют свой объем, что, как уже отмечено, приводит к растрескиванию таких слоев. Оказалось, что и для таких соединений, начиная с некоторого числа циклов ИН, могут быть получены сплошные слои с учетом специальной методики, суть которой показана на рис. 2.32. Согласно этой методике при решении задачи получения сплошного слоя, например синтезированного в результате N циклов ИН, выполняют промежуточные прогревы слоёв, синтезированных при меньшем количестве циклов, в частности, для рассмотренного на рис. 2.32 случая, после каждых $N/3$ циклов. После каждого такого промежуточного прогрева синтезированный слой растрескивается, но в результате нанесения последующих слоёв такие трещины «залечиваются».

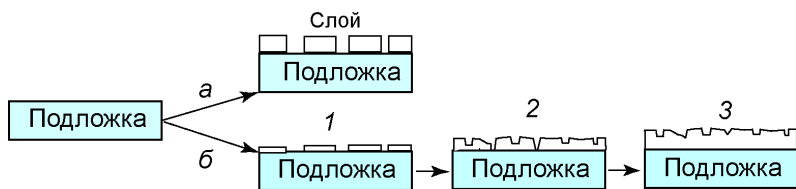


Рис. 2.32. Два варианта изменения морфологии слоёв, синтезированных методом ИН, после прогрева. а—образец получен после N циклов ИН и прогрет на воздухе при температуре выше температуры дегидратации. б—образец также получен в результате N циклов, но после каждых $N/3$ циклов выполнен аналогичный прогрев.

Приведённые общие представления о морфологии слоёв гидратированных оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов металлов справедливы, в основном, для аморфных веществ или кристаллических с размерами кристаллов на уровне нескольких нанометров. Если в результате первых циклов ИН на поверхности образуется слой, который состоит из 2D кристаллов сравнительно большой площади, то его морфологические характеристики могут отличаться от изображенных на рис. 2.32. Дело в том, что такие кристаллы в условиях ИН, попадая в растворы с солями, содержащими анионы и катионы, которые адсорбируются на поверхности, могут изменять свою геометрию, например вследствие взаимного отталкивания изгибаться и приобретать форму так называемых «нанолистов» (рис. 2.33), которые ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности подложки [66]. Другая причина образования таких ориентированных нанокристаллов

может состоять в том, что при ИН циклический рост размеров каждого из нанокристаллов происходит в направлении одной из граней таких кристаллов. При этом следует отметить, что на морфологию таких нанокристаллов может оказывать влияние наличие в растворах поверхностно-активных веществ, в качестве которых могут выступать, в том числе, и анионы из растворов реагентов, например, ацетат-анионы.

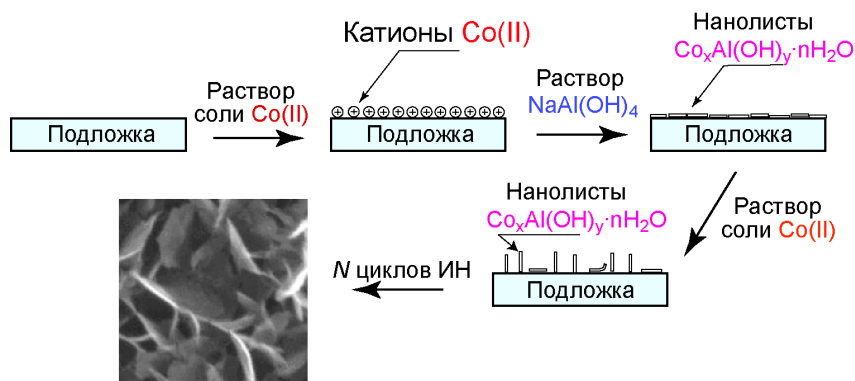


Рис. 2.33. Последовательность обработок поверхности подложки пеноникеля реагентами при синтезе методом ИН слоя $\text{Co}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и модель образования частично ориентированных 2D нанокристаллов данного соединения.

Если рассматривать морфологические особенности слоёв благородных металлов, синтезируемых методом ИН, то наиболее наглядно они могут быть проиллюстрированы на примере синтеза слоёв серебра, который был рассмотрен в параграфе 2.2.2. Результаты микроскопического исследования таких слоёв дали возможность построить простую модель, описывающую особенности их морфологии (рис. 2.19), согласно которой на первой стадии синтеза при обработке в растворе соли серебра (рис. 2.19а) происходит адсорбция катионов и сравнительно равномерное заполнение ими поверхности подложки. Далее при обработке в растворе восстановителя (рис. 2.19б) на поверхности появляются атомы серебра, и энергия химической связи их с поверхностью оказывается ниже энергии связей $\text{Ag}-\text{Ag}$. Известно, что в водных растворах катионы и атомы серебра обладают достаточно высокой подвижностью, и это приводит к тому, что данные атомы на поверхности образуют кластеры. Причем с увеличением числа циклов ИН размер и количество таких кластеров увеличиваются. Следует от-

метить, что в условиях синтеза методом ИН на размер кластеров, как это показано в работе [67], может влиять и наличие в растворах реагентов поверхностно-активных веществ, например, при синтезе слоёв серебра аскорбиновой кислоты.

Кроме отмеченных эффектов на морфологические характеристики синтезируемых методом ИН слоев могут влиять и условия удаления реагентов и продуктов реакций промывкой растворителем. В частности, при использовании методики погружения подложек в растворы реагентов (см. рис. 1.18) большое значение имеет полнота удаления избытка реагентов в ходе его промывки растворителем, а также наличие на поверхности подложки в ее нижней части капли, которая образуется при извлечении подложки из раствора каждого из реагентов. В этой капле концентрация реагентов на поверхности оказывается повышенной, по сравнению с концентрацией в верхней части подложки и, если не проводить более полную отмывку от избытка реагента, в этой зоне подложки будет наблюдаться образование слоя, который синтезирован не в условиях ИН, а в смесевом режиме.

Как показали эксперименты, для ряда образцов толщина слоя на поверхности плоской подложки в ее центральной части может быть меньше, чем на гранях, а для других наоборот. В качестве гипотезы, объясняющей эффект меньшей толщины в центральной части, можно предположить, что на каждом цикле ИН при адсорбции из растворов по крайней мере одного из реагентов на поверхности подложки образуется слой заряженных частиц – катионов или анионов, которые из-за взаимного отталкивания мигрируют вдоль поверхности, и это приводит к уменьшению их концентрации в центре и увеличению на гранях подложки. В тоже время уменьшение толщин по краям подложки, по-видимому, связано с большей интенсивностью отмывки от избытка реагентов именно в этих областях.

Более сложные модели роста слоёв в процессе ИН, очевидно, будут наблюдаться при синтезе слоёв многокомпонентных соединений, в том числе нанокомпозитов и мультислоёв, состоящих из слоёв различного состава, но изложение подобного материала уже выходит за рамки настоящего издания.

Список литературы к главе 2

1. Y. F. Nicolau, J. C. Menard, Solution growth of ZnS, CdS and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism // *J. of Cryst. Growth*, 1988, 92, 1–2, 28.
2. Y. F. Nicolau, M. Dupuy, ZnS, CdS, and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Thin Films Deposited by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process // *J. of Electro-chem. Soc.*, 1990, 137, 9, 2915.
3. L. B. Gulina, V. P. Tolstoi, Synthesis of In_2S_3 nanolayers on the silica surface by ionic layer deposition // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 1999, 69, 1, 1528.
4. Л. Б. Гулина, Синтез методом ионного наслаивания на поверхности кремнезема нанослоев сульфидов металлов I–VI групп. Дисс. к.х.н., СПбГУ, 1999.
5. H. M. Pathan, P. V. Salunkhe, B. R. Sankapal, C. D. Lokhande, Photoelectrochemical investigation of Ag_2S thin films deposited by SILAR method // *Mater. Chem. and Phys.*, 2001, 72, 105.
6. S. Lindroos, A. Arnold, M. Leskela, Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method // *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 158, 75.
7. S. D. Sartale, C. D. Lokhande, Growth of copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method // *Mater. Chem. and Phys.*, 2000, 65, 63.
8. В. Н. Маслов, М. Б. Мурадов, Л. А. Жукова, В. М. Овчаренко, Г. А. Мончар, И. А. Мончар. В кн.: *Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок*. (Под ред. Ф. А. Кузнецова) Наука, Новосибирск, 1988. С. 89.
9. T. Kanninen, S. Lindroos, R. Resch, M. Leskela, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, Structural and topographical studies of SILAR-grown highly oriented PbS thin films // *Mater. Res. Bull.*, 2000, 35, 1045.
10. T. Kanninen, S. Lindroos, J. Ihanus, M. Leskela, Growth of lead selenide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique // *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 983.
11. H. M. Pathan, B. R. Sankapal, J. D. Desai, C. D. Lokhande, Preparation and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by SILAR method // *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, 78, 11.
12. F. Gode, S. Unlu, Nickel doping effect on the structural and optical properties of indium sulfide thin films by SILAR // *Open Chem.*, 2018, 16, 757.
13. B. Zhao, Zh. Wan, J. Luo, F. Han, H. A. Malik, Ch. Jia, X. Liu, R. Wang, Efficient Sb_2Se_3 sensitized solar cells prepared through a facile SILAR process and improved performance by interface modification // *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 450, 228.
14. S. D. Sartale, C. D. Lokhande, Preparation and characterization of As_2S_3 thin films deposited using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method // *Mater. Res. Bull.*, 2000, 35, 1345.

15. В. П. Толстой. В кн. *Химия высокоорг. веществ и научные основы нанотехнологии (Тез. докл. 1-й Межд. конф.)*. Санкт-Петербург. 1996, С. 29.
16. Sankapal, C. D. Lokhande, Photoelectrochemical characterization of Bi_2Se_3 thin films deposited by SILAR technique // *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, 73, 151.
17. L. B. Gulina,, V. P. Tolstoi, Synthesis of Ag_7SbS_6 nanolayers on the silica surface by ionic layer deposition // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2002, 72, 6, 840.
18. V. P. Tolstoy, E. V. Tolstobrov, The synthesis of Bi-V-O-containing nanolayers on silica surfaces by the successive ionic layer deposition technique // *Solid State Ionics*, 2002, 151, 1–4, 165.
19. V. P. Tolstoy, B. Altangerel, A new «fluoride» synthesis route for successive ionic layer deposition of the $\text{Zn}_x\text{Zr}(\text{OH})_y\text{F}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanolayers // *Mat. Lett.*, 2007, 61, 1, 123.
20. V. P. Tolstoi, B. Altangerel, Hydrolysis of ZrF_6^{2-} anions in solutions of copper(II) ammine and synthesis of $\text{Cu}_x\text{Zr}(\text{OH})_y\text{F}_z$ nanolayers by the ionic layering method // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2006, 76, 11, 1716.
21. Y. F. Nicolau, M. Nechtschen, *Springer Ser. in Solid. State Science*, Ed. H. Kuzmany, M. Mering // Berlin, Springer Verlag, 1989, 91, 461.
22. Y. F. Nicolau, S. Davied, F. Genoud, M. Nechtschen, J. P. Travers, Polyaniline, polypyrrole, poly(3-methylthiophene) and polybithiophene layer-by-layer deposited thin films // *Synth. Met.*, 1991, 41–43, 1491.
23. G. Decher, J.–D. Hong, Buildup of ultrathin multilayer films by a self - assembly process: 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, 46, 321.
24. G. Decher, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites // *Science*, 1997, 277, 1232.
25. G. Decher, J.–D. Hong, J. Schmitt, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces // *Thin Sol. Films*, 1992, 210–211, 831.
26. Yu. Lvov, K. Ariga, T. Kunitake, Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 6117.
27. Z. Tang, N. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk, Nanostructured artificial nacre // *Nat. mater.*, 2003, 2, 413.
28. F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, Y. Okahata, Assembly of Alternating Polyelectrolyte and Protein Multilayer Films for Immunosensing // *Langmuir*, 1997, 13, 3427.
29. G. Decher, J. B. Schlenoff (Eds) *Multilayer Thin Films* // New York, Wiley-VCH, 2003.
30. K. Ariga, Y. Yamauchi, G. Rydzek, Q. Ji, Y. Yonamine, K. C.–W. Wu, and

- J. P. Hill, Layer-by-layer Nanoarchitectonics: Invention, Innovation, and Evolution // *Chem. Lett.*, 2014, 43, 36.
31. V. P. Tolstoy, A. G. Ehrlich, The synthesis of $\text{CeO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanolayers on silicon and fused-quartz surfaces by the successive ionic layer deposition technique. // *Thin Sol. Films*, 1997, 1–2, 60.
 32. В. П. Толстой, Е. В. Толстобров, И. В. Мурин, Синтез на поверхности кремнезема Ce(IV)-O- и Ce(IV)-La-O- содержащих нанослоев методом ионного наслаивания. // *Изв. РАН. Неорг. Матер.*, 2000, 9, 1082.
 33. Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин, Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия // М., Наука, 1966, 380 стр.
 34. L. B. Gulina, G. Korotcenkov, B. K. Cho, S. H. Han, V. P. Tolstoy, Ag nanoclusters synthesized by successive ionic layer deposition method and their characterization // *J. Mater. Sci.*, 2011, 46, 4555.
 35. Г. Реми, Курс Неорганической Химии, т. 1, М., Мир, 1972, стр. 72
 36. С. В. Карпов, А. К. Попов, В. В. Слабко, Г. Б. Шевнина, Эволюция оптических спектров гидрозолей серебра при фотостимулированной агрегации дисперсной фазы // *Колл. Журн.*, 1995, 57, 2, 199.
 37. E. Janaha, A. Henglein, B. G. Erhov, First Clusters of Ag^+ Ion Reduction in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 10888.
 38. V. P. Tolstoi, E. V. Tolstobrov, Synthesis of Hybrid $\text{Ag}_x^0\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Metal Oxide Nanolayers by Ionic Deposition // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2004, 74, 3, 323.
 39. I. Kodintsev, V. Tolstoy, A. Lobinsky, Room temperature synthesis of composite nanolayer consisting of AgMnO_2 delafossite nanosheets and Ag nanoparticles by successive ionic layer deposition and their electrochemical properties // *Mat. Lett.*, 2017, 196, 54.
 40. V. P. Tolstoy, I. V. Murin, A. Reller // Synthesis of Mn(IV) oxide nanolayers by successive ionic layer deposition // *Appl. Surf. Sci.* 1997, 112, 255.
 41. L. B. Gulina, V. P. Tolstoy, The synthesis by successive ionic layer deposition of $\text{SnMo}_{0.6}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanolayers on silica // *Thin Sol. Films*, 2003, 440, 1–2, 74.
 42. M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly oxometalates // Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1983, 180 pp.
 43. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения // М., Госхимиздат, 1962, 424 стр.
 44. V. Tolstoy, E. Tolstobrov, L. Gulina, Synthesis of metal-oxide, metal-hydroxide, and metal-peroxide nanolayers by successive ionic layer deposition from aqueous solutions // *Proc.–Electrochem. Soc.*, 2006, PV 2003–32, 209.
 45. Л. И. Кукло, Синтез двойных оксидов железа (III) и композитов на основе наночастиц магнетит и маггемита методами ионного и ионно-коллоидного наслаивания. Дис. к.х.н., СПбГУ, 2017.
 46. L. I. Kuklo, V. P. Tolstoy, Redox reactions involving Ce^{3+} cations and FeO_4^{2-} anions and the synthesis of $\text{Ce}_{1.1}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanolayers by the SILD method // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2016, 86, 1, 1.

47. L. I. Kuklo, S. I. Belyaninova, S. S. Ermakov, V. P. Tolstoy, $\text{Fe}_{0.5}\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanolayers synthesized via successive ionic layer deposition and their use in voltammetric nonenzymatic determination of hydrogen peroxide, // *Nanotechn. in Russ.*, 2016, 11, 3–4, 137.
48. V. P. Tolstoi, I. V. Samsonova, Synthesis of Nanolayers of Double Fe(III) and Ni(II) Hydroxide by Ionic Layer Deposition on Quartz and Silicon Surfaces // *Russ. J. of Appl. Chem.*, 2003, 76, 9, 1396.
49. А. А. Лобинский, Синтез методом ионного наслаивания и исследование наноразмерных кристаллов металл-кислородных соединений, содержащих марганец, кобальт или никель. Дисс. к.х.н., СПбГУ, 2016.
50. A. A. Lobinsky and V. P. Tolstoy, Synthesis of 2D Zn–Co LDH nanosheets by a successive ionic layer deposition method as a material for electrodes of high-performance alkaline battery–supercapacitor hybrid devices // *RSC Adv.*, 2018, 8, 29607.
51. В. П. Толстой, Л. П. Богданова, Способ фосфатирования поверхности металлов // Патент РФ № 1713977, Опубл. 23.02.1992, Бюл. изобр. № 7..
52. Л. Б. Гулина, В. П. Толстой, Синтез на поверхности кремнезема по методике «слой-за-слоем» нанослоев Ag_2S . // *Вестник СПбГУ. Физика. Химия*, 1999, 11, 88.
53. L. B. Gulina, V. P. Tolstoi, Synthesis of Sb-S- and Sb-O-containing nanolayers on silica surface by ion layering // *Russ. J. of Appl. Chem.*, 1999, 72, 5, pp. 759.
54. J. Möller, C.–H. Fischer, H.–J. Muffler, R. Könenkamp, I. Kaiser, C. Kelch, M. C. Lux-Steiner, A novel deposition technique for compound semiconductors on highly porous substrates: ILGAR // *Thin Sol. Films*, 2000, 361, 113.
55. R. Sa'ez-Araoz, J. Krammer, C-H. Fischer, S. Harndt, T. Kohler,
56. M. Kruger, M. Ch. Lux-Steiner, P. Pistor, A. Jasenek, F. Hergert, ILGAR In_2S_3 buffer layers for Cd-free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ solar cells with certified efficiencies above 16 %. *Prog. Photovolt // Res. Appl.*, 2012, 20, 855.
57. Th. Dittrich, H.–J. Muffler, M. Vogel, T. Guminskaya, A. Ogacho, A. Belaidi, E. Strub, W. Bohne, J. Rohrich, O. Hilt, M. Ch. Lux-Steiner Passivation of TiO_2 by ultra-thin Al-oxide // *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 240, 236.
58. M. Baer, L. Weinhardt, C. Heske, H.–J. Muffler, E. Umbach, M. Ch. Lux-Steiner, Th. P. Niesen, F. Karge, Ch.–H. Fischer, Chemical insights into the $\text{Cd}^{2+}/\text{NH}_3$ treatment—An approach to explain the formation of Cd-compounds on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ absorbers // *Solar En. Mater. & Solar Cells*, 2006, 90, 3151.
59. M. Bär, Ch.–H. Fischer, H.–J. Muffler, S. Zweigart, F. Karg, M. C. Lux-Steiner, Replacement of the CBD–CdS buffer and the sputtered i-ZnO layer by an ILGAR-ZnO WEL: optimization of the WEL deposition // *Solar En. Mater. & Solar Cells*, 2003, 75, 101.
60. M. Bär, J. Reichardt, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauermann, K. Rahne, S. Sokoll, M. C. Lux-Steiner, Ch.–H. Fischer, $\text{Zn}(\text{O}, \text{OH})$ layers in chalcopyrite thin-film

- solar cells: Valence-band maximum versus composition // *J. of Appl. Phys.*, 2005, 98, 053702.
61. Y. Bai, C. Knittlmayer, S. Gledhill, I. Lauermann, Ch.–H. Fischer, W. Weppner Preparation and characterization of $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ thin film cathodes for high energy lithium batteries // *Ionics*, 2009, 15, 11.
62. C. Knittlmayer, H.–J. Muffler. Ch.–H. Fischer, W. Weppner, Investigation of electrochromic tungsten trioxide thin films prepared by the ILGAR method // *Ionics*, 2006, 12, 127.

Контрольные вопросы для самоподготовки

1. Приведите примеры синтеза методом ИН неорганических соединений с участием растворов солей катионы и анионы которых при взаимодействии на поверхности подложки не изменяют степени окисления.
2. Какие типы химических связей между ионами полиэлектролитов существуют в слоях полимеров, синтезированных методом ИН?
3. Приведите примеры реагентов, которые можно использовать при синтезе методом ИН слоёв гидроксофторидов металлов.
4. Растворы каких восстановителей, как правило, используют при синтезе методом ИН наночастиц серебра?
5. Приведите примеры химических реакций, используемых при синтезе методом ИН неорганических соединений, в ходе которых степень окисления катионов и анионов, реагирующих на поверхности подложки, изменяется.
6. Растворы каких окислителей, как правило, используют при синтезе методом ИН оксидов (гидроксидов) переходных металлов.
7. Приведите примеры «сопряженных» реакций синтеза методом ИН неорганических соединений, в ходе которых на поверхности подложки происходят окислительно-восстановительные реакции между ионами, а также реакции адсорбции других ионов.
8. Приведите примеры химических реакций, протекающих при синтезе методом ИМН неорганических соединений с участием газообразных реагентов.
9. Изложите последовательности обработок подложек реагентами при синтезе слоёв неорганических соединений методами МКН и ИН.
10. Опишите варианты изменения морфологии слоёв, синтезированных методом ИН, в процессе их прогрева на воздухе.

Глава 3

Примеры применения слоёв, синтезированных методом ИН для решения практически важных задач

Одним из наиболее важных направлений развития современного материаловедения является создание различных изделий с функциональными элементами с размерами на уровне единиц и десятков нанометров. Именно для элементов такой размерности начинают проявляться практически важные квантово-размерные эффекты в оптических, электрических, магнитных, магнито-оптических и др. свойствах. Другое актуальное направление заключается в синтезе новых соединений, состоящих из так называемых «гибридных» мультислоёв, образованных из нанослоёв, относящихся к различным классам веществ, например, неорганических и органических и также проявляющих новый набор свойств.

Особое место среди методов синтеза нано- и мультинанослоёв занимают методы ПХС и среди них метод ИН. Области применения метода ИН для решения практически важных задач определяются рядом его особенностей, к которым, как уже отмечалось, относятся возможности проведения синтеза в «мягких» условиях при комнатной температуре и с использованием несложных в аппаратурном отношении автоматизированных установок, нанесения слоёв на поверхность не одного, а целой серии изделий сколь угодно сложной формы, в том числе дисперсных веществ, использования при синтезе разбавленных, на уровне $10^{-1} - 10^{-3}$ М растворов реагентов, которые имеют значения pH, лежащие в слабокислой, нейтральной или слабощелочной областях, возможность прецизионно задавать толщину синтезируемого слоя и т.д. Эти особенности делают метод перспективным при создания новых защитных пассивирующих покрытий на поверхности ряда металлов, активных элементов газовых и электрохимических сенсоров, электрохромных, фотохромных и магнитных материалов, биосовместимых покрытий на поверхности металлов, полимерных мембран для первапорации, квантово-размерных структур для оптоэлектроники, микрокапсул для направленной доставки лекарственных препаратов и т.д.

Рассмотрим несколько примеров применения слоёв, синтезируемых методом ИН, для решения практически важных задач.

3.1. Синтез активных элементов электрохимических и газовых сенсоров

Как уже отмечалось, к числу преимуществ метода ИН относится возможность синтеза слоёв на поверхности подложек сложной формы, включая микроэлектроды и электроды с неполированной шероховатой поверхностью. Эта особенность метода следует из самой его сути, поскольку на каждом цикле обработки реагентами реакции образования слоя проводят на поверхности в слое адсорбированных ионов, равномерно покрывающих всю поверхность подложки.

Выбор реагентов при синтезе позволяет формировать слои требуемого состава, проявляющие, в том числе и сенсорные свойства по отношению практически ко всем классам соединений, включая неорганические, органические и биологически активные. Так, методом ИН можно синтезировать слои, содержащие все необходимые компоненты, например, электрохимического сенсора, включая проводящие слои, медиаторы (т.е. соединения – посредники в передачи электронов от «активного» вещества к электроду), катализаторы и другие компоненты, ответственные за получение аналитического сигнала (рис. 3.1). Современное состояние исследований в этой области изложено в целой серии обзоров, например [1, 2].

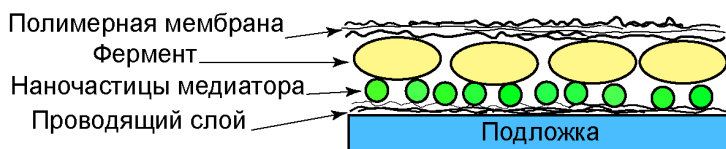


Рис. 3.1. Общая схема последовательности расположения проводящего слоя, наночастиц медиатора, молекул фермента и мембраны на поверхности электрода электрохимического сенсора.

Для удобства рассмотрения данной темы электрохимические сенсоры можно условно разделить на ферментные и бесферментные. В случае бесферментных сенсоров, аналитический сигнал получается благодаря электрохимической активности аналитов. Повышение чувствительности достигается за счет использования медиаторов или катализаторов, иммобилизованных на поверхности электрода, среди которых следует выделить углеродные наноматериалы, наночастицы благородных металлов, оксиды и халькогениды ряда переходных металлов и др.

В качестве примера рассмотрим более подробно условия синтеза наночастиц одного из таких катализаторов – золота. Данные наночастицы на поверхности электрода удастся синтезировать методом ИН с использованием последовательных и многократных реакций адсорбции анионов AuCl_4^- и их восстановления в растворах, например NaBH_4 или $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$ (рис. 3.2а). В ходе такого синтеза на положительно заряженных центрах поверхности электрода на стадии обработки в растворе HAuCl_4 происходит адсорбция данных анионов, а затем на стадии обработки раствором восстановителя образование наночастиц Au^0 . Последующая многократная обработка этими реагентами с непременным удалением их избытка промывкой водой ведет к увеличению размера данных наночастиц, который можно контролировать числом циклов ИН. Если использовать в качестве восстановителя раствор SnF_2 , то на поверхности образуется слой нанокompозита $\text{Au}^0 - \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.2б) [3], поскольку в результате окислительно-восстановительной реакции в слое адсорбированных ионов Au^{3+} переходит в Au^0 , а Sn^{2+} в Sn^{4+} . После прогрева на воздухе при температуре 400°C удаляются молекулы воды, и такой слой представляет собой совокупность наночастиц Au^0 и SnO_2 . Образующиеся наночастицы Au^0 находятся в омическом контакте с материалом электрода, и это определяет эффективность работы такого сенсора.

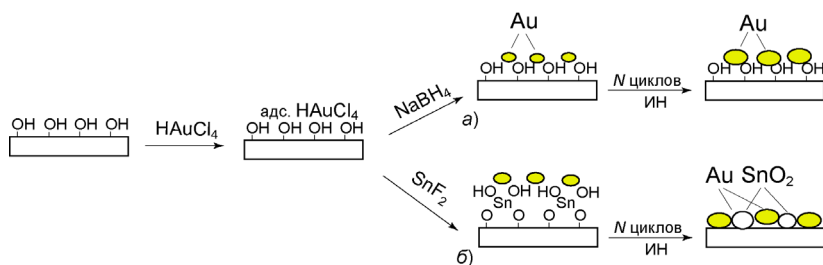


Рис. 3.2. Возможные маршруты синтеза по методике ИН наночастиц золота на поверхности электродов в результате последовательных реакций восстановления адсорбированных анионов $[\text{AuCl}_4]^-$. а – восстановитель раствор NaBH_4 или $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$, б – SnF_2 .

Что касается ферментных сенсоров, то при синтезе методом ИН важным является выполнение его в условиях «мягкой химии», как правило, при комнатной температуре. Данная особенность предотвращает денатурацию этих молекул и приводит к сохранению их активности на поверхности электрода. Среди таких ферментов можно отметить

глюкозооксидазу (GOx), пероксидазу хрена, фитазу и др. В настоящее время такой подход широко применяется при создании биосенсоров на глюкозу, холин, пирокатехин и др.

С точки зрения последовательности расположения отдельных структурных единиц ферментных сенсоров следует различать два случая. В первом фермент находится в контакте с электродом, а во втором – между ними имеется слой наночастиц, увеличивающих поверхность электрода и часто служащих электрокатализатором. При иммобилизации фермента желательно, чтобы он находился на поверхности электропроводящего вещества и в контакте с медиатором, обеспечивающим более эффективный переход электронов на электрод. Дело в том, что окислительно-восстановительный центр фермента окружен плотной белковой оболочкой, которая создает дополнительные сложности при переходах электронов от фермента к поверхности электрода, и именно для оптимизации процессов таких переходов и используют медиаторы, которые участвуют в окислительно-восстановительных реакциях на границе раздела фермент-электрод и снижают перенапряжение электрохимической реакции. К числу таких медиаторов, в первую очередь, относят ферроцианиды различных металлов, комплексы переходных металлов с органическими лигандами и ряд органических соединений. Важно, что слои большинства из данных соединений также могут быть получены в условиях ИН.

С другой стороны, селективность такого сенсора резко повышается, если с внешней по отношению к электроду стороне, находится специальная полупроницаемая мембрана, которая защищает фермент от воздействия нежелательных компонентов анализируемого раствора. Для сенсора на глюкозу с ферментом GOx такими компонентами растворов являются аскорбиновая и мочева́я кислоты и ацетиламинофен. Данная мембрана не должна допускать их взаимодействия с ферментом, но должна пропускать молекулы глюкозы, кислорода, пероксида водорода и глюконо́вой кислоты.

Остановимся более подробно на условиях синтеза методом ИН слоев электропроводящих полимеров и полупроницаемых мембран. Такой синтез выполняют с использованием растворов полиэлектролитов в катионной и анионной формах. Было показано, что проводящие полимерные слои могут быть получены с использованием растворов поли(диаллилметил аммоний хлорида) (PDDA) и полианилин сульфата (SPANI), а также поли(3,4-этилендиокситиофена) – (PEDOT) и поли(этиленimina) (PEI) или полианилина (PANI), поли(бутанилвиоло-

гена) (PBV) и PSS, а полупроницаемые мембраны – с использованием растворов гуминовых кислот (HAs) и FeCl_3 , HAs и PDDA, PSS и PDDA. Авторами этих работ было установлено, что оптимизация свойств таких мембран может быть достигнута путем контроля числа циклов ИН и, таким образом, изменения толщин синтезированных слоев.

Приведенный экспериментальный материал, таким образом, наглядно показывает, что каждый из слоев, находящих применение при создании электродов электрохимических сенсоров, может быть синтезирован в условиях ИН и, более того, данные слои могут быть включены в структуру мультислоя с заданным расположением отдельных компонентов мультислоя. Следует специально подчеркнуть, что с использованием отмеченных методов синтеза фактически возможно эффективно решить большинство задач, стоящих при создании новых электрохимических сенсоров.

Кроме биохимических сенсоров синтезированные методом ИН слои оказались эффективны и в составе кондуктометрических газовых сенсоров на основе пленок SnO_2 . Общая схема устройства таких сенсоров показана на рис. 3.3. Принцип их действия основан на изменении проводимости высокопористого вещества, находящегося на поверхности диэлектрической подложки при контакте с молекулами анализируемых газов.

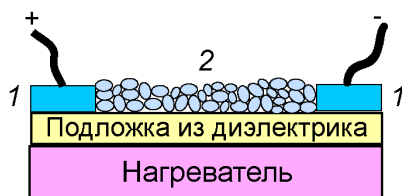


Рис. 3.3. Схема устройства активного элемента кондуктометрического газового сенсора. 1 – электроды, 2 – проводящий пористый слой.

Как известно, модифицирование слоёв SnO_2 оксидами переходных или кластерами благородных металлов приводит к изменению адсорбционных и каталитических свойств их поверхности по отношению к кислороду, воде и молекулам других детектируемых газов и, тем самым, к изменению электрофизических свойств сенсора, а значит и его «отклика» на изменение концентрации анализируемой смеси. Экспериментальные результаты по применению метода ИН для создания таких сенсоров изложены в серии работ [4–6]. Образцами для ис-

следования в этих работах служили как слои SnO_2 , синтезированные методом ИН на поверхности кварца, так и пленки SnO_2 , полученные на поверхности ситалла методом спрей-пиролиза и модифицированные слоями оксидов, синтезированных методом ИН.

Синтез слоёв SnO_2 методом ИН выполняли по методике [7] с использованием растворов SnF_2 и H_2O_2 . Как показали исследования, после 40 циклов ИН на поверхности подложки образуется слой наноструктурированного аморфного SnO_2 , состоящий после прогрева при температуре 200–400 °С из частиц размером 6–7 нм. Испытание данного слоя в качестве проводящего слоя сенсора на O_3 , CO и H_2 показало его высокую чувствительность по отношению к O_3 . Важным свойством такого сенсора является его быстрый, на уровне 2–3 секунд, отклик на изменение концентрации озона.

В другой работе [8] изучено влияние на свойства кондуктометрических сенсоров слоёв, синтезированных методом ИН на поверхности пленки SnO_2 , полученной спрей-пиролизом. На ее поверхность наносились слои оксигидроксидов Cu , Co , Mn , Fe и металлов Pd и Ag . Перед проведением испытаний все образцы были прогреты при температуре 300 °С. При этой температуре наблюдалось удаление из состава слоёв молекул воды, а также разложение гидроксидов и образование соответствующих оксидов металлов. Как было установлено в ходе экспериментов, чувствительность по отношению к CO и O_3 наиболее резко изменяется для сенсора, содержащего слои оксида железа, которые увеличивают «газовый отклик». В то же время, показано, что слои оксидов меди и марганца резко уменьшают отклик сенсора, соответственно, по отношению к O_3 и CO .

Обсуждая влияние на свойства сенсоров на основе SnO_2 слоёв Pd и Ag , синтезированных методом ИН, следует отметить экспериментальные данные, которые говорят об увеличении более чем в 5–10 раз «газового отклика» в атмосфере восстанавливающих газов. Также интересным эффектом является влияние данных слоёв на «газовый отклик» сенсора по отношению к O_3 . Нанесение на поверхность SnO_2 слоёв Pd и особенно Ag резко подавляет чувствительность такого сенсора. Например, после 2 циклов ИН на поверхности образуются наночастицы Pd и Ag , которые уменьшают «газовый отклик», соответственно, более чем в 30 и 100 раз.

Выполненные в данных работах эксперименты, таким образом, показывают на возможность изменения в широком диапазоне чувствительности и селективности кондуктометрических сенсоров на основе

SnO_2 путем синтеза на поверхности нанослоёв ряда металлов и металл-оксидов.

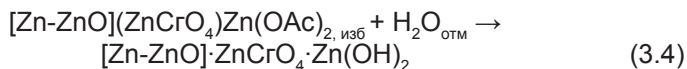
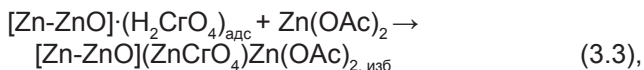
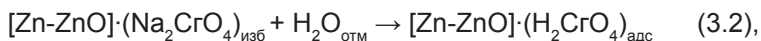
3.2. Синтез коррозионностойких защитных покрытий на поверхности металлов

Другим важным применением слоёв неорганических веществ, синтезируемых методом ИН, является создание защитных коррозионностойких покрытий на поверхности металлов. Как известно, при взаимодействии благородных металлов с окислителем на поверхности образуется слой оксида или гидроксида, который защищает металл от взаимодействия с окружающей средой. Однако для многих металлов коррозионная стойкость такого слоя ограничена его незначительной толщиной и пористостью. Причем попытки увеличения толщины и снижения пористости таких слоёв путем создания так называемых «конверсионных» пассивирующих слоёв, которые образуются в результате химической реакции растворения металла в сильно щелочной или кислой среде с последующим осаждением на его поверхности пористого защитного слоя оксидов не приводят к существенному увеличению коррозионной стойкости металла.

Между тем, существует возможность, применяя метод ИН в «мягких» условиях с использованием слабощелочных или нейтральных растворов синтезировать защитные слои и «дорастить» слой естественного оксида на металле и, тем самым, значительно увеличить его коррозионную стойкость. Экспериментально такие результаты были получены в серии работ, выполненных начиная с 1990 года [9–10]. Синтез слоёв выполняли по методике ИН при многократной обработке поверхности металла, предварительно запассивированного в растворе окислителя, как правило, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в растворах солей, содержащих анионы и катионы, образующие при взаимодействии труднорастворимое соединение.

Среди многообразия возможных методик синтеза защитных слоёв при обработке поверхности Zn и стали были выбраны экспериментальным путем реакции синтеза слоёв в результате последовательной и многократной обработки поверхности по методике ИН в растворах окислителя ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и восстановителя (NaNO_2), а также растворах Na_2CrO_4 и $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

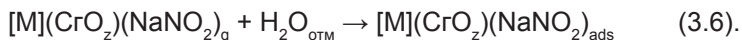
Например, на поверхности цинка последовательно проводили следующие реакции:



и т.д.

На стадии (3.1) образец помещали в раствор хромовой кислоты, при этом на поверхности адсорбировался полимолекулярный слой гидратированной хромовой кислоты. Затем для «упрочнения» его химических связей с подложкой образец извлекали из раствора и высушивали на воздухе при 120–180°. На стадии (3.2) избыток реагента удаляли промывкой в воде. Далее помещали образец в раствор соли металла (например, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ с $C = 1 \text{ M}$) (3.3), извлекали из него, высушивали и отмывали от избытка соли (3.4). В результате на поверхности формировался слой труднорастворимого хромата цинка, который придавал металлу повышенную коррозионную стойкость.

Кроме реакций с образованием слоя труднорастворимого хромата металла использовали и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых на поверхности образовывался слой оксида хрома в степени окисления 3+. В этом случае вместо реакций (3.3) и (3.4) проводили следующие:



Синтез слоёв выполняли на поверхности образцов сталей Ст. 3 и Ст. 45 размером примерно 1 x 1 см, предварительно отшлифованных и обезжиренных в ацетоне. Коррозионную стойкость оценивали капельным методом в 2 %-ном растворе CuSO_4 по времени до начала выделения пятна контактной меди.

Результаты коррозионных испытаний для всех образцов с синтезированными методом ИН слоями показывают, что с увеличением числа циклов ИН коррозионная стойкость возрастает.

Для образцов стали, обработанных в результате 10 циклов ИН в растворах $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaNO_2 , было показано, что коррозионная стойкость в 8–10 раз превышает аналогичные значения для образцов, за-

пассивированных по известной методике как в растворе NaNO_2 , так и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Существенно, что при многократной обработке металла только в растворе окислителя или восстановителя её изменение незначительно.

Коррозионная стойкость образцов Zn после синтеза слоёв методом ИН также возрастает (рис. 3.4). Как следует из этого рисунка, 10-кратная обработка в растворах $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и Na_2CrO_4 приводит к увеличению времени появления контактного пятна свинца при испытании капельным методом в растворе $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ с 5 с. (для не обработанного образца) до 120.

Данные капельного метода были подтверждены при испытании образцов в камере соляного тумана. Солевой туман в этой камере достигался распылением 3 % NaCl с расходом 1 л/ч. Температура в камере в течение 10 часов поддерживалась на уровне 40°C и 10 часов -20°C . Образцы цинка, обработанные по известной методике хроматирования в растворе хромовой и серной кислот ($\text{CrO}_3 \sim 100$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 4$ г/л), после 3 суток испытания имели 30 %-ное коррозионное поражение поверхности, в то же время цинк со слоем, синтезированным после 10 циклов ИН в растворах $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и Na_2CrO_4 только 5 %.

Синтезированные на поверхности Zn слои хромата цинка дают возможность улучшить и термостойкость покрытия. Как следует из рис. 3.5, модифицированный методом ИН конверсионный слой на поверхности Zn сохраняет высокие защитные свойства после прогрева при $150\text{--}200^\circ\text{C}$. В то же время, немодифицированное покрытие теряет защитные свойства после прогрева выше 80°C .

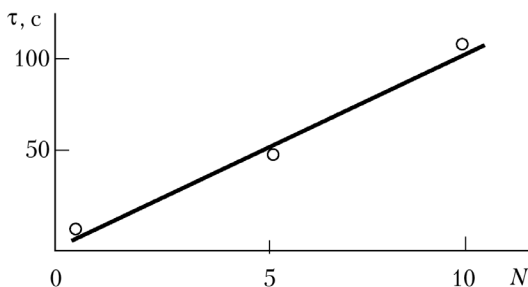


Рис. 3.4. Изменение коррозионной стойкости цинка со слоями ZnCrO_4 , синтезированными методом ИН, после испытания в растворе $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ($C = 50$ г/л) (t , с.) в зависимости от числа циклов наплаивания (N).

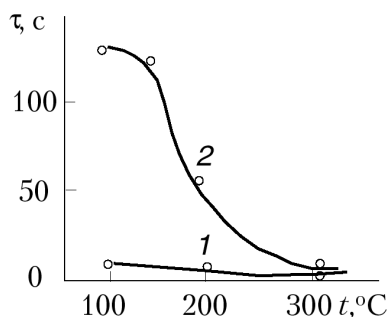


Рис. 3.5. Изменение защитных свойств слоёв на поверхности цинка в зависимости от температуры прогрева образцов на воздухе в течение 5 минут. 1—образец запассивирован в растворе CrO_3 (100 г/л) и H_2SO_4 (4 г/л), 2—образец 1, обработанный в результате 10 циклов по методике ИН в растворах $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и Na_2CrO_4 .

Эффект влияния нанослоёв, синтезированных методом ИН, на повышение коррозионной стойкости металлов может быть наглядно продемонстрирован и для образцов серебра [11]. Эксперименты проводили с пластинками серебра марки СР 999 размером 10 x 10 x 1 мм, которые перед каждой обработкой шлифовали наждачной бумагой и обезжировали в ацетоне. Химическое пассивирование выполняли в растворе, содержащем по 50 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, при температуре 80 °С в течение 15–20 мин. Затем после промывки водой образцы проходили обработку при температуре 50–60 °С в течение 30–60 сек. в щелочном растворе, содержащем 50 г/л K_2CrO_4 , 50 г/л KCl и 15 мл NH_4OH .

Для электрохимического катодного пассивирования использовали раствор электролита, содержащий 100 г/л K_2CrO_4 и 1 г/л Na_2CO_3 , катодная плотность тока при пассивировании составляла 4–6 А/дм².

Коррозионные испытания серебра проводили капельным методом в 0,18 М растворе Na_2S или путем выдерживания в насыщенных парах 0,1 М раствора Na_2S до появления темного пятна Ag_2S .

Результаты коррозионных испытаний, приведенные в таблице 3.1, показывают, что с увеличением числа циклов ИН коррозионная стойкость многократно возрастает (с 2–3 до 8–9 мин). Характерно, что время до появления темного пятна для образца со слоем, синтезированным в результате 6 циклов ИН в 2–3 раза больше, чем после защитной обработки другими способами.

Таблица 3.1. Результаты испытаний коррозионной стойкости поверхности серебра в 0,18 М растворе Na₂S.

Способ обработки поверхности Ag	Время до появления темного пятна в капле раствора Na ₂ S, мин
Метод ИН, 1 цикл	2–3
Метод ИН, 3 цикла	4–5
Метод ИН, 6 циклов	8–9
Химическое пассивирование	2–2,5
Катодная обработка	3–4

Нельзя не отметить и еще один подход к получению антикоррозионных покрытий на поверхности металлов, включающий создание покрытий, содержащих молекулы полиэлектролитов и ингибиторов коррозии, в том числе находящиеся в специальных микрокапсулах. Данный подход рассмотрен в серии работ, например [12, 13]. Особенностью таких покрытий является важное свойство «самозалечивания», которое состоит в том, что при повреждении покрытия, например вследствие механического воздействия, приводящего к появлению царапин, молекулы ингибитора в зону таких царапин поступают из разрушенных микрокапсул и, таким образом, антикоррозионное действие покрытия восстанавливается. Данные микрокапсулы могут разрушаться и в результате изменения значения pH в зоне царапины из-за химической реакции на поверхности металла, например алюминия с молекулами воды. Такая реакция приводит к смещению значения pH в зоне царапины в щелочную область и высвобождению молекул ингибитора из его комплекса с молекулами полиэлектролита. Эффект самозалечивания покрытия из полиэлектролитов PDPA и PAA на поверхности стали может возникнуть и в результате химической реакции катионов Fe²⁺, которые образуются в результате начальной стадии коррозии стали на воздухе после повреждения, с молекулами полиэлектролитов покрытия [14]. Если в результате такой реакции на поверхности образуется труднорастворимое вещество, то оно в зоне царапины может образовать вторичный микрослой, который защитит сталь от дальнейшей коррозии.

3.3. Синтез нано- и микрокапсул для адресной доставки лекарственных препаратов

Послойную химическую сборку нано- и микрокапсул для доставки лекарственных препаратов выполняют по методике, предложенной

в 1998 году Е. Донасом, Г. Сухоруковым и Ф. Карузо [15] и основанной на использовании растворов полиэлектролитов. Последовательность операций при подобном синтезе схематично показана на рис. 1.23.

Геометрические размеры таких капсул определяются размерами ядер, то есть нано- или микрочастиц, на которые наносится слой полиэлектролитов, и могут лежать в интервале от нескольких десятков нанометров до десятков микрометров. Отличительными особенностями предложенных способов послойного синтеза подобных капсул являются возможности изменения в сравнительно широком диапазоне толщин их полиэлектролитных оболочек и сравнительно широкого выбора соединений, из которых состоят стенки капсул. Эти особенности дают возможность направленно изменять проницаемость стенок капсул.

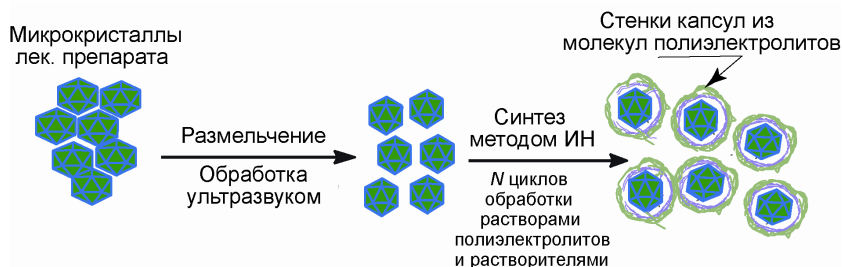


Рис. 3.6. Схематичное изображение последовательных стадий обработки кристаллов лекарственного препарата в процессе получения на их поверхности слоя из молекул полиэлектролитов.

Стенки капсулы должны, с одной стороны, защитить содержимое контейнера от воздействия окружающей среды до необходимого момента его попадания в определенное место организма, а с другой – обеспечить замедленный и продолжительный выход лекарственного соединения, в результате чего предотвращаются побочные эффекты действия лекарства, связанные с его повышенной концентрацией в организме.

Данный метод капсулирования лекарственных препаратов позволяет решить проблему введения в организм гидрофобных и нерастворимых лекарственных веществ, которые без защитного слоя не могут поступить в организм и переноситься с током крови [16]. При синтезе таких капсул согласно рис. 3.6 на первом этапе суспензия малорастворимых или нерастворимых лекарственных препаратов, таких как паклитаксел, тамоксифен и др. обрабатывается в ультразвуковой

ванне и затем для предотвращения слипания частиц ее стабилизируют от осаждения слоем полиэлектролита, после чего методом ИН толщина такого слоя доводится до требуемой величины.

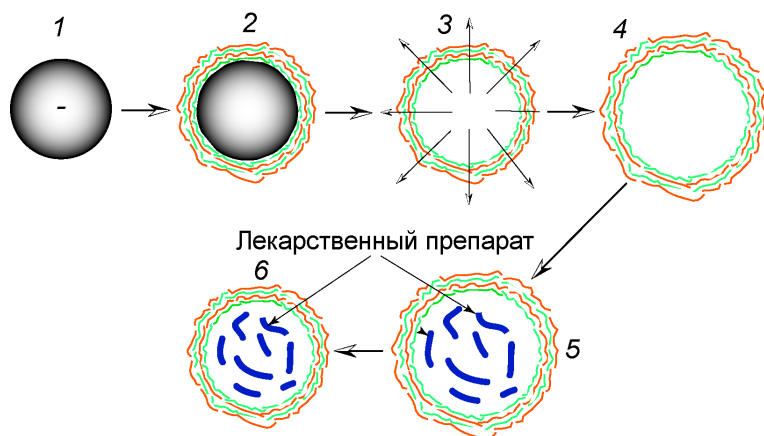


Рис. 3.7. Схематичное изображение различных стадий загрузки лекарственного препарата в капсулу из молекул полиэлектролитов, полученную по методике ИН. 1 – подготовка суспензии нано- или микрочастиц, являющихся матрицей для послойного синтеза, 2 – синтез на поверхности частиц слоя молекул полиэлектролитов, 3 – растворение частиц, 4 – создание в растворе условий при которых оболочка капсул становится проницаемой, 5 – загрузка в оболочку молекул лекарственного препарата, 6 – создание условий при которых стенки капсул становятся непроницаемыми для лекарственного препарата.

Оболочка полиэлектролитных капсул чувствительна ко множеству параметров окружающей среды (к виду растворителя, присутствию различных ионов и их концентрации, температуре и др.), которые могут существенно влиять на структуру комплекса между полианионом и поликатионом и, соответственно, на проницаемость капсул. Как правило, оболочка большинства капсул проницаема для макромолекул и наночастиц в кислой среде (при $\text{pH} < 3$), в то время как в щелочной среде ($\text{pH} > 8$) капсула находится в «закрытом» состоянии. Возможность переключения состояния оболочки капсулы между «открытым» и «закрытым» состояниями служит эффективным инструментом для капсулирования и высвобождения лекарственного вещества. Полые оболочки помещают в раствор капсулируемого соединения при низком pH , при этом вещество проникает внутрь капсулы.

Затем добавляют раствор щелочи, увеличивая pH, и оболочка сжимается, при этом материал остается захваченным внутри. Суспензию центрифугируют, отделяя капсулы от раствора, и осадок промывают растворителем (рис. 3.7).

При послойном нанесении стенок микрокапсул может использоваться широкий круг макромолекул, включая молекулы биополимеров (в том числе белков и нуклеиновых кислот). Кроме того, в состав оболочек таких капсул могут быть включены наночастицы, везикулы и даже вирусы. Если удалить ядро полиэлектролитной капсулы, то можно получить полые структуры с формой, определяемой ядром-темплатом, которые могут быть использованы для их загрузки лекарственным соединением, в том числе ферментом, белковым антигеном или ДНК.

Как уже отмечалось, оболочка полиэлектролитных капсул чувствительна к множеству параметров окружающей среды. Это связано с такими особенностями составляющих стенки капсул полимеров как изменение степени протонирования полимерных групп при изменении pH, чувствительность к воздействию магнитных и электромагнитных полей, ультразвука, лазерного излучения, ферментов и т.д. Внешние воздействия, влияющие на проницаемость оболочек, условно разделяют на три группы: физические, химические и биологические (рис. 3.8).

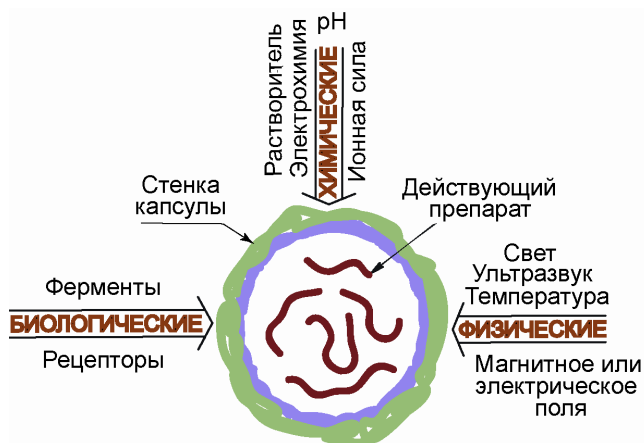


Рис. 3.8. Различные типы воздействий на нано- и микрокапсулы со стенками из молекул полиэлектролитов, применяемые при доставке лекарственных препаратов в организм.

Физические воздействия на микро- и нанокапсулы. К физическим воздействиям на микро- и нанокапсулы относят облучение светом в УФ, видимом или ближнем инфракрасном диапазонах, изменение температуры окружающей среды, обработку ультразвуком различной интенсивности, магнитным или электрическим полями, создание механических деформаций стенок капсул и т.д..

Температурная обработка позволяет получать механически более прочные капсулы и оказывает влияние на свойства материалов и сам процесс образования полиэлектролитных мультислоёв, при этом в процессе термической обработки температура может быть поднята выше температуры стеклования T_g полиэлектролитного комплекса, в результате чего увеличивается их механическая прочность. Степень сжатия можно варьировать, изменяя в процессе ИН общее число слоёв или изменяя заряд поверхности за счет задания четного или нечетного количества слоёв стенки капсулы, а именно, капсулы с четным количеством слоёв являются более плотными.

Оптически чувствительные микрокапсулы были впервые описаны Х. Тао и др. [17]. Ими был создан новый тип капсул, состоящий из окрашенного вещества – азокрасителя Конго Красного и различных полимеров, таких как PSS, PAA, и PDDA. При биомедицинском применении таких капсул, основанном на их взаимодействии с лазерным излучением, свет должен иметь минимальное поглощение клетками и тканями организма и максимальное поглощение веществом оболочки капсул. Это было достигнуто подбором длины волны лазерного излучения, соответствующей области наибольшей прозрачности биологических объектов, которая находится в ближнем ИК-диапазоне. В этом диапазоне излучение обладает способностью проникать вглубь тканей, что дает возможность применять его для адресной доставки лекарственных препаратов.

Для увеличения степени поглощения лазерного излучения стенками микрокапсул в их состав включают сравнительно сильнопоглощающие вещества – наночастицы металлов и среди них наночастицы серебра и золота. При воздействии лазерного излучения на стенки капсул происходит локальный разогрев оболочки, который приводит к ее деформации и разрушению и, далее, высвобождению лекарственного вещества. Важно, что дистанционное высвобождение содержимого капсулы с помощью лазерного излучения может быть проведено в требуемом месте организма, и это может обеспечить избирательное воздействие лекарственного препарата, например на раковую опу-

холь. Так, например, была показана светочувствительность микрокапсул, содержащих лекарство – флуоресцеинизотиоцианат, меченый декстран и наночастицы золота, инкапсулированные в мультислои PSS/PAH. Инкапсулированные материалы были высвобождены под действием коротких лазерных импульсов длительностью 10 наносекунд ИК излучения с длиной волны 1064 нм [18].

Ультразвуковое воздействие на вещество, как известно, широко используется на практике, например, для дробления и очистки поверхности материалов, перемешивания суспензий, и т.д. Было установлено, что высокочастотный ультразвук способен разрушить стенки микрокапсул из молекул полиэлектролитов, причем наличие наночастиц внутри капсул увеличивает этот эффект. Так, например, Т. Колесниковой и др. в работе [19] было показано, что капсулы с внедренными в оболочку наночастицами ZnO являются потенциальными контейнерами для адресной доставки лекарств, способными раскрываться под действием ультразвука. Управление чувствительностью к ультразвуковой обработке и регулирование механических свойств стенок микрокапсул достигалось путем варьирования концентрации наночастиц ZnO, при увеличении которой стенки микрокапсул становились более хрупкими и, соответственно, более чувствительными к ультразвуку. Однако, следует отметить, что основной проблемой использования ультразвука для высвобождения лекарств из капсул является необходимость уменьшения его интенсивности до безопасных с точки зрения медицины величин.

Воздействие магнитным полем. Управлять перемещением микрокапсул в организме и накапливать доставляемое вещество в необходимом месте удобно при помощи магнитного поля и для этого было предложено модифицировать полиэлектролитные оболочки магнитными наночастицами. Для биомедицинских целей лучше всего подходят наночастицы магнетита, которые включали в стенки полиэлектролитных капсул за счет электростатической адсорбции. В качестве примера таких работ можно отметить работу [20] Д. Горина и др. в которой показано, что в магнитном поле капсулы, содержащие наночастицы Fe_3O_4 и золота, могут направленно перемещаться в организме и высвобождать лекарственный препарат под воздействием света.

Хотя перемещение микрокапсул в магнитном поле является хорошим вариантом для контролируемой адресной доставки лекарств, длительное время экспозиции и сильные магнитные поля могут приводить к нагреванию обрабатываемого объекта. С другой стороны,

этот эффект дает возможность обеспечить магнитно-индуцированное высвобождение инкапсулированного соединения из капсул, стенки которых состоят из молекул полиэлектролитов, липидных слоёв и магнитных наночастиц, причем его выход может обеспечиваться фазовым переходом в липидной мембране, вызывающим нагрев наночастиц Fe_3O_4 под действием магнитного поля, а не разрывом капсул [21]. Используя этот же принцип, М. Бабинкова и др. описали адресное высвобождение инкапсулированного доксорубина из магнитночувствительных липосом статическим магнитным полем, индуцировавшим локальный нагрев, приводящий к расплавлению липосом [22].

Химические воздействия на микро- и нанокапсулы. Среди возможных химических воздействий на оболочки микрокапсул следует отметить изменение значений pH в окружающем микрокапсулы растворе, его ионной силы, а также природы растворителя и электрохимического потенциала.

Влияние pH. Капсулы, стенки которых состоят из макромолекул слабых полиэлектролитов, являются pH чувствительными из-за эффектов протонирования и депротонирования функциональных групп, которые при этом приобретают заряд. Причем, при циклическом изменении pH эти эффекты являются обратимыми, и в этом состоит огромное преимущество при использовании таких капсул при доставке лекарственных препаратов. В результате изменения pH происходит изменение зарядов мономерных звеньев в полиэлектролите и, как следствие – взаимодействия между заряженными макромолекулами полимера и изменение толщины стенки капсулы. Накопление дополнительных зарядов, например путем протонирования, приводит к более сильному отталкиванию между молекулами, что в свою очередь, как уже отмечалось, приводит к набуханию микрокапсул и увеличению проницаемости их стенок. С другой стороны, депротонирование уменьшает взаимодействие цепей полимеров, вызывая сокращение объема и, таким образом, понижает проницаемость.

Стабильность капсул, состоящих из таких слабых полиэлектролитов как PAA, PAA и PMA, также зависит от величины pH, поскольку стенки таких микрокапсул образованы макромолекулами полиэлектролитов, связанных между собой водородными связями. Стабильные мультислой полиэлектролитов могут быть получены по методике послойного синтеза с использованием этих полимеров в кислой области pH. Эти многослойные оболочки обладают pH чувствительностью и стабильны в сравнительно широком диапазоне pH примерно от 2,5

до 11,5. Данные капсулы обладают рН-регулируемой плотностью заряда и это позволяет обратимо переключаться между различными состояниями путем изменения рН.

В качестве примера подобных работ можно отметить [23], в которой на примере сферических нанокapsул с диаметром около 265 нм, включающих в себя доксорубицин/декстрановый сульфатный комплекс, показана возможность контроля кинетических параметров процесса высвобождения этого комплекса за счет изменения значения рН окружающей среды.

Влияние ионной силы раствора. По сравнению с тонкими пленками на поверхности твердого тела стенки микрокапсул окружены жидкостью с обеих сторон. В этой связи, их стенки оказываются чувствительны к изменению ионной силы окружающих растворов. Существуют представления, что это происходит вследствие экранирования ионами солей из растворов электростатического взаимодействия между противоположно заряженными функциональными группами образующими стенку молекул полиэлектролитов. Благодаря этому эффекту, в присутствии солей микрокапсулы могут быть заполнены необходимыми биологически активными молекулами, которые в дальнейшем могут быть высвобождены из таких микрокапсул обработкой солями. Изменение проницаемости, индуцированное солями, объясняется также образованием дефектов или полостей в сетке мультислоя стенки капсулы. Тем не менее, степень заполнения микрокапсул при использовании такого подхода оказывается довольно низкой и это является ограничением этого типа капсулирования.

В работе [24] влияние ионной силы на степень заполнения капсул было изучено в ходе измерения диффузии молекул красителя через полиэлектролитный мультислой при различных концентрациях соли. Было установлено, что коэффициент проницаемости имеет нелинейную зависимость от концентрации. Основываясь на этом принципе С. Гау и др. описали пример капсулирования биомакромолекул декстрана [25].

Влияние природы растворителя. Хотя вода является наиболее часто используемым при создании капсул растворителем и изучении их проницаемости. Органические растворители также могут находить применение для этих целей. Например, микрокапсулы могут быть заполнены различными молекулами с использованием водно-этанольной смеси. В частности, Ю. Львов и др. в работе [26] помещали

уреазу в капсулу, состоящую из PSS/натриевой соли полиаллиламина гидрохлорида в водно-этанольной смеси, приготовленной при соотношении компонентов 1:1. Установлено, что после отмытки от избытка этанола поры капсул закрываются. Присутствие этанола влияет на активность уреазы, которая, как было установлено, уменьшается в его присутствии. Роль этанола в образовании пор до конца не ясна. Её можно объяснить частичным удалением молекул воды из пространства между звеньями полиэлектролитов, что, как правило, приводит к сегрегации сетки молекул полиэлектролитов. Следует также отметить, что растворитель играет также важную роль при образовании стенок капсул из молекул полиэлектролитов в результате химических реакций с участием водородных связей [27].

Влияние электрохимического воздействия. Как известно, электрические и электрохимические воздействия на вещества на поверхности электродов широко используются в научных исследованиях и практических приложениях. Электрохимическая импедансная спектроскопия позволяет получить важную информацию об окислительно-восстановительных реакциях с участием микрокапсул из молекул полиэлектролитов. При электрохимическом воздействии приток противоионов молекул растворителя вызывает увеличение осмотического давления в мембране и это приводит к её объемному расширению. Ожидается, что такие электрохимически стимулированные системы могут найти биомедицинское приложение.

Биологические воздействия на микро- и нанокapsулы. Биологические воздействия могут быть выполнены для тех нано- и микрокапсул, в состав которых входят биологически активные молекулы. Например, в работе [28] показано, что, микрокапсулы, содержащие в оболочке фенилборную кислоту, являются глюкозочувствительными, что делает их перспективными для доставки инсулина.

Ферментативно стимулированный выход лекарственно-го препарата из микрокапсул. Одним из путей для высвобождения закапсулированных веществ из микрокапсул во внутреннее пространство клетки является использование биологических воздействий, вызываемых различными ферментами. Биоразлагаемые полиэлектролитные микрокапсулы могут быть привлекательными для использования при адресной доставке лекарств с внутриклеточными мишенями, такими как нуклеиновые кислоты и белки. Преимуществами такого подхода являются отсутствие необходимости внешнего стимулирования микрокапсулы для начала выхода препарата и высокая удержи-

вающая способность инкапсулированных молекул. А к недостаткам следует отнести трудности по доставке молекул к месту назначения и неопределенность во времени начала действия препарата. Де Гист и др. в 2006 году продемонстрировали разрушение ферментами двух типов микрокапсул сформированных на частицах CaCO_3 [29]. Первый тип микрокапсул, отвечающий ферментному разложению, состоял из поликатиона поли-L-аргинина (pARG) и полианиона декстран сульфата (DEXS). Во втором типе микрокапсул в качестве поликатиона и полианиона были использованы, соответственно, поли(гидроксипропилметакриламид диметиламинометил) (p(HPMA-DMAE) и PSS.

Иммобилизация микро- и нанокапсул рецепторами. Использование специфических химических реакций с участием рецепторов клеток и нано- и микрокапсул представляет на сегодняшний день, по-видимому, практически единственный способ, позволяющий наиболее прецизионно направлять микрокапсулы с лекарственным препаратом к цели.

Как известно [30], простейшим классом рецепторов являются антитела, дающие возможность специфического таргетирования. Специфическое связывание и поглощение 500 нанометровых частиц, покрытых полиэлектролитными капсулами клетками колоректального рака были описаны К. Кортесом с соавторами [31]. Наряду с этим известно исследование, проведенное Ф. Жангом и др., которыми была показана возможность связывания галактозосодержащих микрокапсул со специфичными рецепторами клеток печени [32].

И хотя в этих исследованиях речь не идет о высвобождении лекарственных препаратов из иммобилизованных микрокапсул, они вносят существенный вклад в развитие актуальной темы адресной доставки лекарственных препаратов.

Разработка новых средств адресной доставки лекарств является перспективной с точки зрения борьбы с такими страшными и распространенными заболеваниями как рак, диабет и т.д. Антираковые препараты, применяемые в настоящий момент, обладают ярко выраженной токсичностью и возможность их доставки непосредственно к клеткам опухоли с дальнейшим контролируемым высвобождением открывает новые возможности при лечении онкологических заболеваний. Одним из наиболее удобных и доступных методов получения носителей для различных препаратов, таких как растворимые и нерастворимые противораковые средства, белки, ДНК и т.д. является

технология послойного синтеза. В данном параграфе показано многообразие вариантов воздействий (химических, физических или биологических) на оболочки, синтезированные этим методом. Понимание принципов и основных механизмов этих воздействий имеет огромное значение для разработки новых методов инкапсуляции, высвобождения препаратов и их доставки непосредственно к объекту воздействия.

Следует отметить, что основным направлением дальнейших исследований является разработка систем доставки, способных отвечать на несколько стимулирующих воздействий и не вызывающих иммунного ответа, а также дающих возможность достичь заданных геометрических размеров носителей, их необходимой механической прочности и т.д. Достижения в этой области, несомненно, откроют новый этап в лечении целого ряда заболеваний и позволят в недалеком будущем перейти к персонализированной медицине.

Заключение

Приведенный в настоящем учебном пособии материал, таким образом, убедительно показывает, что в препаративной химии наноматериалов за последние примерно 30 лет сформировался новый эффективный подход к их синтезу, основанный на проведении на поверхности подложек в условиях «мягкой» химии с участием растворов реагентов последовательных и многократных реакций адсорбции. Анализ условий и проблем такого синтеза указывает на необходимость контроля более 10 параметров и это в настоящее время создает известные проблемы при получении слоёв ряда химических соединений. Однако по мере последовательного решения данных проблем можно ожидать более эффективного применения отмеченных методов синтеза для создания новых функциональных наноматериалов и среди них электродных материалов для сенсоров и источников тока, антикоррозионных, бактерицидных, биосовместимых, фото- и электрохромных покрытий, сорбентов, фото- и электрофото- катализаторов, носителей для доставки лекарственных препаратов и т.д. Неполный перечень таких материалов схематично показан на рис. 3.9.

Не вызывает сомнения, что методики ИН являются эффективными инструментами в нанотехнологии при синтезе наноразмерных неорганических и гибридных органических и неорганических соединений на поверхности широкого круга подложек. В определенной мере можно констатировать, что рассматриваемая нанотехнология ИН является, так называемой, ключевой поскольку, очевидно, что она лежит в ос-

нове создания множества новых наноматериалов, находящихся применение в самых различных областях науки и техники.

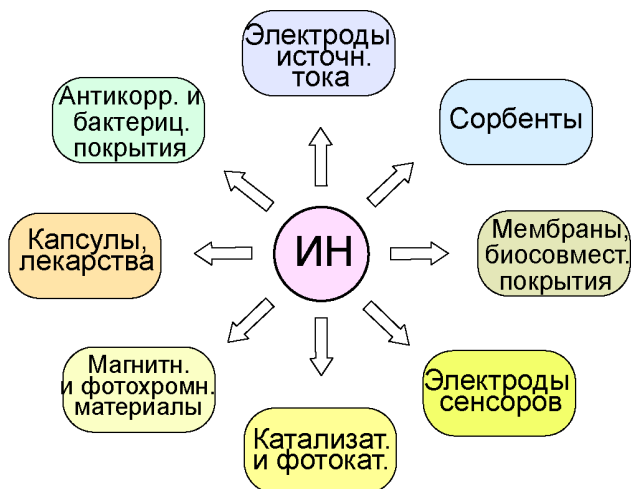


Рис. 3.9. Схематичное изображение многообразия функциональных наноматериалов, которые могут быть получены методом ИН.

Дальнейшее развитие работ в этой области, по всей видимости, будет связано с определением условий синтеза как слоёв новых составов на поверхности новых подложек, так и их мультислоёв, состоящих из слоёв различного состава, в том числе, относящихся к различным классам неорганических и (или) органических веществ. Среди подобных слоёв, безусловно, будут и такие, которые являются многофункциональными с уникальным набором практически важных свойств. При этом особое значение будут иметь соединения, которые другими методами препаративной химии синтезированы быть не могут. Полученные результаты, несомненно, откроют уникальные возможности для создания на основе таких соединений новых практически важных наноматериалов.

Список литературы к главе 3

1. С. С. Ермаков, К. Г. Николаев, В. П. Толстой, Новые электрохимические сенсоры с электродами на основе слоёв, синтезированных методом послойной химической сборки и их аналитические возможности // *Успехи химии*, 2016, 85, 8, 880.
2. Z. Matharu, A. J. Bhandekar, V. Gupta, B. D. Malhotra, Fundamentals and application of ordered molecular assemblies to affinity biosensing // *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1363.
3. L. B. Gulina, A. A. Pchelkina, K. G. Nikolaev, D. V. Navolotskaya, S. S. Ermakov and V. P. Tolstoy, A brief review on immobilization of Gold nanoparticles on inorganic surface and Successive Ionic Layer Deposition // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2016, 44, 46.
4. G. Korotcenkov, B. K. Cho, L. Gulina, V. Tolstoy, Ozone sensors based on SnO_2 films modified by SnO_2 -Au nanocomposites synthesized by the SILD method // *Sens. and Act., B: Chemical*, 2009, 138, 2, 512.
5. G. Korotcenkov, B. K. Cho, L. Gulina, V. Tolstoy, SnO_2 thin films modified by the SnO_2 -Au nanocomposites: Response to reducing gases // *Sens. and Act., B: Chemical*, 2009, 141, 2, 610.
6. G. Korotcenkov, L. B. Gulina, B. K. Cho, S. H. Han, V. P. Tolstoy, SnO_2 -Au nanocomposite synthesized by successive ionic layer deposition method: Characterization and application in gas sensors // *Mater. Chem. and Phys.*, 2011, 128, 3, 433.
7. В. П. Толстой, Синтез методом ионного наслаивания на поверхности кремния сверхтонких слоёв $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорг. хим.*, 1993, 38, 1146.
8. G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Brinzari, V. Tolstoy, J. Schwank, A. Cornet, J. Morante, Influence of Cu-, Fe-, Co-, and Mn-oxide nanoclusters on sensing behavior of SnO_2 films // *Thin Solid Films*, 2004, 467, 1–2, 209.
9. Л. П. Богданова, В. П. Толстой, В. Б. Алесковский, Синтез и исследование сверхтонких слоёв хроматов на поверхности углеродистой стали // *Защ. Мет.*, 1990, 26, 470.
10. Л. П. Богданова, В. П. Толстой, Повышение коррозионной стойкости хроматных покрытий на цинке путем дополнительного модифицирования // *Защ. Мет.*, 1991, 27, 485.
11. Л. П. Богданова, В. П. Толстой, Защитная способность хромоксидных слоёв, синтезированных на серебре ионным наслаиванием // *Защ. Мет.*, 1994, 30, 328.
12. M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald and M. G. S. Ferreira, Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocounters Impregnated with Corrosion Inhibitor // *Chem. Mater.*, 2007, 19, 402.
13. D. V. Andreeva, E. V. Skorb and D. G. Shchukin, Layer-by-Layer Polyelectro-

- lyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, 1954.
14. Junaid Ali Syed, Shaochun Tang, Hongbin Lu, Xiangkang Meng, Smart PDDA/PAA multilayer coatings with enhanced stimuli-responsive self-healing and anti-corrosion ability // *Coll. and Surf. A: Phys. Eng. Asp.*, 2015, 476, 48.
15. E. Donath, G.B. Sukhorukov, F. Caruso, Novel hollow polymer shells by colloid templated assembly of polyelectrolytes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 2202.
16. В. В. Бурылёв, В. П. Толстой, Нано- и микроконтейнеры для доставки лекарств, получаемые в условиях послойного синтеза, глава 7 в монографии «Химические, биологические и медицинские аспекты получения и использования пористых наноконтейнеров для лекарственных препаратов», под ред. О. И. Киселева и В. Я. Шевченко, СПб, Изд. Наука, 2015.
17. X. Tao, J. Li, H. Mohwald, Self-assembly, optical behavior, and permeability of a novel capsule based on an azo dye and polyelectrolytes, *Chem. Eur. J.*, 2004, 14, 10, 3397.
18. A. S. Angelatos, B. Radt, F. Caruso, Light-responsive polyelectrolyte/gold nanoparticle microcapsules // *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 7, 3071.
19. T.A. Kolesnikova, D.A. Gorin, P. Fernandes, S. Kessel, G.B. Khomutov, A. Fery, D.C. Shchukin, H. Mohwald, Nanocomposite microcontainers with high ultrasound sensitivity // *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 1189.
20. D.A. Gorin, S.A. Portnov, O.A. Inozemtseva, Z. Luklinska, A. M. Yashchenok, A. M. Pavlov, A. G. Skirtach, H. Mohwald, G.B. Sukhorukov, Magnetic/gold nanoparticle functionalized biocompatible microcapsules with sensitivity to laser irradiation // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 6899.
21. K. Katagiri, M. Nakamura, K. Koumoto, Magneto-responsive smart capsules formed with polyelectrolytes, lipid bilayers and magnetic nanoparticles // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, 768.
22. M. Babincova, P. Cicmanec, V. Altanerova, AC-magnetic field controlled drug release from magnetoliposomes: design of a method for site-specific chemotherapy // *Bioelectrochem.*, 2002, 55, 17.
23. J. O. Kim, T. Ramasamy, T. H. Tran, J. Y. Choi, H. J. Cho, J. H. Kim, C. S. Yong, H.-G. Choi, Layer-by-layer coated lipid-polymer hybrid nanoparticles designed for use in anticancer drug delivery Carbohydrate // *Polymers*, 2014, 102, 653.
24. F. Qu, M. Yang, J. Jiang, G. Shen, R. Yu, Amperometric biosensor for choline based on layer-by-layer assembled functionalized carbon nanotube and polyaniline multilayerfilm // *Anal. Biochem.*, 2005, 344, 1, 108.
25. C. Gao, H. Mohwald, J. Shen, Enhanced biomacromolecule encapsulation by swelling and shrinking procedures // *Chem. Phys. Chem.*, 2004, 5, 116.
26. Y. Lvov, A. Antipov, A. Mamedov, H. Mohwald, G.B. Sukhorukov, Urease encapsulation in nanoorganized microshells // *Nano Lett.*, 2001, 1, 125.

27. H.Y. Zhang, Z.Q. Wang, Y.Q. Zhang, X. Zhang, Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer assembly of poly(4-vinylpyridine) and poly(4-vinylphenol): effect of solvent composition on multilayer buildup // *Langmuir*, 2004, 20, 9366.
28. Kentaro Yoshida, Yasushi Hasebe, Shigehiro Takahashi, Katsuhiko Sato, Jun-ichi Anzai Layer-by-layer deposited nano- and micro-assemblies for insulin delivery: A review // *Mat. Sci. and Eng. C*, 2014, 34, 384.
29. B. G. De Geest, R. E. Vandenbroucke, A. M. Guenther, G. B. Sukhorukov, W. E. Hennink, N. N. Sanders, J. Demeester, S. C. De Smedt, Intracellularly degradable polyelectrolyte microcapsules // *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1005.
30. C. Cortez, E. Tomaskovic-Crook, A.P.R. Johnston, A. M. Scott, E. C. Nice, J. K. Heath, F. Caruso, Influence of size, surface, cell line, and kinetic properties on the specific binding of A33 antigen-targeted multilayered particles and capsules to colorectal cancer cells // *ACS Nano*, 2007, 1, 93.
31. C. Cortez, E. Tomaskovic-Crook, A.P.R. Johnston, B. Radt, S. H. Cody, A. M. Scott, E. C. Nice, J. K. Heath, F. Caruso, Targeting and uptake of multilayered particles to colorectal cancer cells // *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1998.
32. F. Zhang, Q. Wu, L. J. Liu, Z. C. Chen, X. F. Lin, Thermal treatment of galactose-branched polyelectrolyte microcapsules to improve drug delivery with reserved target ability // *Int. J. Pharm.*, 2008, 357, 1–2, 22.

Контрольные вопросы для самоподготовки

1. Назовите области наиболее эффективного практического применения слоёв, синтезированных методом ИН.
2. Какие активные элементы электрохимических сенсоров можно синтезировать методом ИН?
3. При послойном синтезе каких практически важных функциональных наноматериалов в качестве реагентов используют растворы полиэлектролитов?
4. Изложите суть эффекта «самозалечивания» защитного покрытия на поверхности металла.
5. С использованием каких реагентов методом ИН можно синтезировать слои нанокompозита оксида олова и золота?
6. Приведите примеры химических реакций, которые протекают при синтезе методом ИН защитных покрытий на поверхности металлов.
7. Назовите последовательные стадии синтеза методом ИН микрокапсул со стенками из молекул полиэлектролитов.
8. В каких условиях микрокапсулы со стенками из молекул полиэлектролитов можно «загрузить» лекарственным препаратом?
9. Назовите способы «высвобождения» лекарственных препаратов при их адресной доставке с помощью микрокапсул, синтезированных методом ИН.

Методические указания к лабораторной работе «Освоение методики синтеза методом ИН слоёв $K_xMnO_2 \cdot nH_2O$ и изучение влияния концентрации и pH раствора $Mn(OAc)_2$ на величину прироста толщины слоя за один цикл ИН»

Как известно, марганец в соединениях с кислородом может иметь несколько степеней окисления и это определяет многообразие составов таких соединений, а также кристаллических структур и, соответственно, свойств. Подобные соединения находят практическое применение, например, в качестве катализаторов окисления органических соединений, сорбентов при очистке газов и жидкостей, электродных материалов химических источников тока и сенсоров и т.д.

Одним из таких соединений является $K_xMnO_2 \cdot nH_2O$ с кристаллической структурой подобной бернесситу – $(Na, Ca)_{0.5}(Mn^{3+}, Mn^{4+})_2O_4 \cdot 1,5H_2O$, который имеет псевдогексагональную слоистую кристаллическую структуру с атомами марганца в степени окисления 3+ и 4+. В этой структуре катионы Na^+ и Ca^{2+} находятся между плоскостями марганец-кислородных полиэдров и могут замещаться на другие одно- и двухзарядные катионы, а также на протоны, задавая, таким образом, многообразие возможных соединений и свойств. Среди таких свойств следует отметить, например, уникальные электрохимические, каталитические и сорбционные.

Целями настоящей лабораторной работы являются освоение методики расчетов гидрохимических равновесий в водных растворах солей металлов на примере $Mn(OAc)_2$ с использованием компьютерной программы Hydra-Medusa и методики синтеза слоёв $K_xMnO_2 \cdot nH_2O$ методом ИН, а также изучение влияния концентрации и pH растворов $Mn(OAc)_2$ на величину прироста толщин слоёв $K_xMnO_2 \cdot nH_2O$ на один цикл ИН.

Содержание работы

На первом этапе перед проведением экспериментов рекомендуется ознакомиться с содержанием пп. 1.1, 1.4, 1.6 и 2.2.4, в которых излагаются суть метода ИН, рассматриваются условия максимальной адсорбции катионов и анионов на поверхности оксидов, конструкции автоматизированных установок синтеза и условия синтеза слоёв

$K_xMnO_2 \cdot nH_2O$ с использованием растворов солей $Mn(II)$ и $Mn(VII)$, которые на поверхности подложки вступают в окислительно-восстановительную реакцию $Mn^{2+} + MnO_4^- \rightarrow MnO_2$. После изучения данного материала предлагается сдать преподавателю коллоквиум и ответить на несколько вопросов подобных следующим:

1. В чем состоит суть метода ИН и его отличие от метода осаждения гидроксидов металлов в растворах?
2. Назовите условия адсорбции катионов и анионов на поверхности оксидов, при которых наблюдается максимальная степень заполнения поверхности подложки.
3. Опишите последовательность обработки подложки реагентами при синтезе слоёв $K_xMnO_2 \cdot nH_2O$ методом ИН.
4. Назовите основные типы автоматизированных установок для синтеза слоёв методом ИН.

Приборы и реагенты. Для выполнения работы необходимы следующие приборы и реактивы:

- компьютер с установленной программой Hydra-Medusa для расчетов гидрохимических равновесий в водных растворах солей,
- автоматизированная установка АК-5М для синтеза слоёв методом ИН по методике погружения подложки в растворы реагентов,
- спектрофотометр типа СФ-1000 для регистрации спектров пропускания в УФ и видимой областях,
- ультразвуковая ванна для подготовки подложек перед синтезом,
- рН метр для измерения значений рН растворов реагентов,
- реагенты – соли $Mn(OAc)_2$ и $KMnO_4$, а также 0,1 М растворы КОН и KOAc и растворители – дистиллированная вода (3 л) и ацетон (5 мл),
- 8 подложек полированного плавленого кварца марки КВ размером около 10 x 25 x 0,5 мм.

Порядок выполнения работы

1. На первом этапе следует приобрести навыки работы с компьютерной программой расчета гидрохимических равновесий Hydra-Medusa и выполнить для диапазона рН = 1–12 на примере 0,01

М раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ вычисления значений опции Fraction (т.е. мольной доли содержания в смеси каждого из компонентов). Продолжить вычисления для растворов с концентрацией 0,001, 0,005 и 0,05 М, а также раствора смеси 0,01 М $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и 0,12 М KOAc . На полученных зависимостях значений мольных долей от рН обратить внимание на положения по шкале рН точек начала образования труднорастворимого гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Отметить наличие в растворах комплексных соединений $\text{Mn}(\text{II})$.

2. Приготовить растворы реагентов с учетом того, что объем каждого из растворов KMnO_4 и $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ должен равняться 40 мл и концентрация первого из них—0,01 М, и второго—0,001, 0,005, 0,01 и 0,05 М. Приготовить также раствор смеси 0,01 М $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и 0,1 М KOAc . Тщательно перемешать в течение 15 минут каждый из этих растворов с помощью магнитной мешалки. В раствор KMnO_4 при перемешивании добавить по каплям 0,5 М раствор KOH до значения рН равного 9,5.
3. Изучить устройство автоматизированной установки АК-5М синтеза слоёв и подготовить её для проведения синтеза. Для этого в емкости для растворителей залить дистиллированную воду, а в емкости для реагентов—приготовленные растворы, причем в первый (по ходу движения кассеты с образцом) залить раствор $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, а в третий—раствор KMnO_4 .
4. Проверить работоспособность установки, для этого включить электропитание и на сенсорном дисплее задать условия синтеза, а именно, время обработки в растворах реагентов и промывных жидкостях равное 30 секундам, последовательность обработки—реагент 1— $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, вода, реагент 2— KMnO_4 , вода. Запустить программу синтеза нажатием на надпись «пуск» сенсорного дисплея и в процессе движения держателя подложки оценить точность его позиционирования. В случае возникновения проблем с позиционированием откорректировать положение держателя соответствующими кнопками на экране дисплея.
5. Параллельно с приготовлением растворов реагентов и тестированием установки подготовить подложки для синтеза. Для этого поместить их в химический стакан объемом 40 мл, залить в него 5 мл ацетона и поместить на 5 минут в ультразвуковую ванну. Затем слить ацетон, промыть подложки дистиллированной водой и обработать в концентрированной HNO_3 в течение 10 минут, слить избы-

ток кислоты в специальную емкость для слива и трижды промыть от избытка кислоты дистиллированной водой. Далее выдержать в течение 15 минут в растворе КОН с pH около 9,5 и также трижды промыть водой. В результате обработок в ацетоне и кислоте происходит удаление с поверхности загрязнений органическими и неорганическими веществами, а при обработке в разбавленном растворе КОН частично восстанавливается гидрат-гидроксильный покров поверхности.

6. Высушить подложки в течение 10 минут в сушильном шкафу при температуре 50 °С, далее охладить и закрепить одну из них в держателе установки, при этом держатель должен быть позиционирован в положении над химической емкостью в которой находится раствор $\text{Mn}(\text{OAc})_2$.
7. Залить 0,01 М растворы $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и KMnO_4 в емкости для реагентов, установить на сенсорном дисплее установки значение «10 циклов ИН» и запустить процесс синтеза нажатием на надпись «пуск» .
8. По окончании синтеза извлечь подложку из держателя, высушить её в течение 10 минут в сушильном шкафу при температуре 50 °С и зарегистрировать в УФ и видимой областях в координатах «длина волны—оптическая плотность» спектр пропускания. Проанализировать полученный спектр и отметить на шкале длин волн области наибольших значений оптической плотности. Данный спектр является важной характеристикой слоя, поскольку значения оптической плотности в соответствии с уравнениями Френеля для слоёв $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ толщиной до нескольких десятков нанометров линейно связаны с толщинами и поэтому, в принципе, такие спектры могут быть использованы для упрощенной оценки изменения значений толщин.
9. Далее для этой же подложки последовательно выполнить подобные синтезы в результате следующих 10, 20 и 30 циклов ИН и для каждого из образцов зарегистрировать спектр пропускания.
10. На поверхности каждой из 4-х исходных подложек выполнить синтезы слоёв $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в результате 20 циклов ИН с использованием раствора KMnO_4 с концентрацией 0,01 М и одного из растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ с концентрацией 0,001, 0,05 или 0,1 М, а также раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ с концентрацией 0,01 М с добавкой KOAc. Высушить полученные образцы и получить их спектры пропускания.

11. Провести сравнение полученных спектров и отметить на каждом из них значение оптической плотности на длине волны 400 нм. Построить зависимость изменения значений оптической плотности при этой длине волны от концентрации раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$. На этой зависимости отметить значения концентраций, изменения которых не будет приводить к существенному росту значений оптической плотности. Провести сравнительную характеристику образцов, синтезированных с использованием растворов $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ с концентрацией 0,01 М, отличающихся значением pH.
12. Проанализировать все полученные экспериментальные зависимости, сделать выводы, подвести итоги работы и составить отчет. В этот отчет необходимо включить результаты расчетов гидрохимических равновесий в растворах солей марганца (II), схему устройства автоматизированной установки синтеза слоёв методом ИН, спектры пропускания синтезированных слоёв в видимой и УФ областях, зависимости изменения оптических плотностей в спектрах от числа циклов ИН и концентрации используемых реагентов, а также сделать общие выводы о влиянии концентрации растворов реагентов на величину прироста толщин слоёв за один цикл ИН и изложить схемы химических реакций, протекающих на поверхности подложки при синтезе.

Учебное издание

Толстой Валерий Павлович

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ

Учебное пособие

Подписано в печать 19.03.2020. Формат 84 · 108^{1/16}.
Бумага офсетная. Гарнитура Arial. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 8,25. Тираж 100 экз. Заказ № 1160.

Отпечатано в Издательстве ВВМ.
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.